



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01L 21/312, 21/316, 21/90	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/12535
		(43) 国際公開日 1992年7月23日 (23. 07. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01739 (22) 国際出願日 1991年12月19日 (19. 12. 91)	(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), JP, KR, US. DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平3/734 1991年1月8日 (08. 01. 91) JP 特願平3/62133 1991年3月26日 (26. 03. 91) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 Kanagawa, (JP) 富士通ヴァエルエスアイ株式会社 (FUJITSU VLSI LIMITED) [JP/JP] 〒487 愛知県春日井市高蔵寺町二丁目1844番2 Aichi, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 筑後敦弘 (TSUKUNE, Atsuhiko) [JP/JP] 古村雄二 (FURUMURA, Yuji) [JP/JP] 島中正信 (HATANAKA, Masanobu) [JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 豊光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)		

(54) Title: PROCESS FOR FORMING SILICON OXIDE FILM

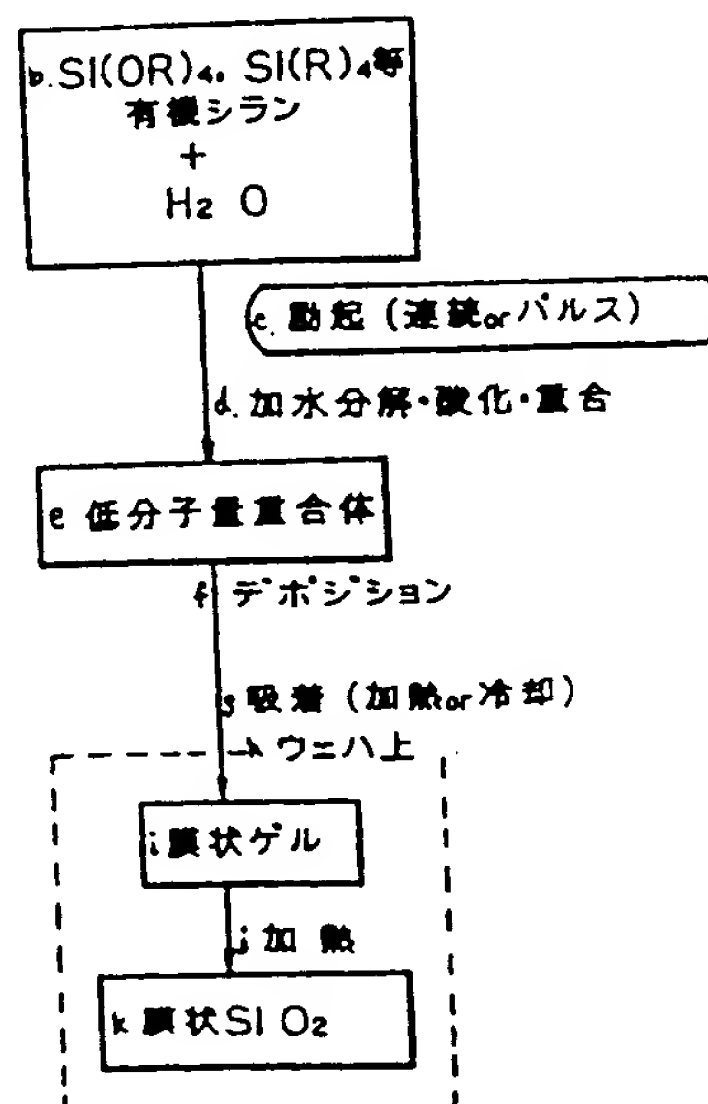
(54) 発明の名称 シリコン酸化膜の形成方法

- a ... this invention
b ... $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Si}(\text{R})_4$, etc.,
organosilane
c ... excitation (continuous or pulse-mode)
d ... hydrolysis, oxidation, polymerisation
e ... low-molecular-weight polymer
f ... deposition
g ... adsorption (heating or cooling)
h ... on a wafer
i ... filmy gel
j ... heating
k ... filmy SiO_2

(57) Abstract

A process for forming a silicon oxide film comprising the step of depositing a thin film of a silanol, a polymer thereof or a siloxane polymer, each containing an organic group, on a substrate by exciting a gas containing an organosilane or organosiloxane gas and a gas containing H and OH on a substrate in a reaction chamber to cause a reaction in a gas phase or on the substrate and the step of removing the organic group from the thin film by plasma treatment. Preferably the thin film is formed by repeating the depositing step and the removing step in the same chamber and is heat treated at a temperature of 450 °C or below. This process provides a good

a 本発明



(57) 要約

反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、励起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、薄膜から有機基を除去してシリコン酸化膜を得る工程とを含むシリコン酸化膜の形成方法。好ましくは、同一反応室内で上記堆積工程とプラズマ処理による有機基除去工程を繰り返しながら成膜し、さらに450℃以下の温度で熱処理する。これによって、SOG膜並みの平坦性を有する良好な絶縁膜が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナファソ	GN	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SN	セネガル
CI	コート・ド・ボワール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルク	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

シリコン酸化膜の形成方法

技 術 分 野

本発明はシリコン酸化膜の形成方法に関わり、特に半導体装置の多層配線間の SiO_2 等の層間絶縁膜の形成方法に関する。

背 景 技 術

近年の半導体デバイスでは、微細化の進展及び配線の多層化に伴いアスペクト比が増大し、パターン表面の凹凸がデバイスの信頼性に重大な影響を及ぼすようになっている。

そのため、素子や配線を保護、絶縁する絶縁膜を平坦化させることができる半導体装置の製造方法が要求されている。

Al配線間の層間絶縁膜の平坦化技術としては、従来よりSOG (Spin-On-Glass) 法が広く利用されている。しかし問題点も多く、コンフォーマル形状や流動形状を持つ新しいCVD法の開発が盛んに行われている。

SOGには、無機SOGと有機SOGとがある。無機SOGは、膜収縮が大きいいため厚膜化が難しく、300nm程度の膜厚を得るためにも多層塗りが必要となる。一方、有機SOGは、厚膜化は可能であるが膜中に残存する有機基が O_2 プラズマや高温での O_2 雰囲気で急激な酸化分解を引き起こす。一般にSOG膜は、他のCVD酸化膜などに比べ吸湿性が非

常に大きく、大気に晒されることで水分の吸着源となる。このような水分の吸着による脱ガス、あるいはキュア不良による膜中からの生成水などの発生は信頼性を低下させる原因となる。このため、SOG膜がスルーホール側壁に露出しないようにエッチバックを併用することがSOGを用いたプロセスでは必要である。

発明の開示

本発明の目的は、所望の厚さで信頼性の高い平坦化された絶縁膜の形成方法を提供する。

本発明によれば、上記目的を達成するために、反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、励起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、薄膜から有機基を除去してシリコン酸化膜を得る工程を有するシリコン酸化膜の形成方法が提供される。

好ましい態様によれば、有機基除去をプラズマ処理で行ない、特に同一反応室内で堆積工程とプラズマ処理工程とを交互に繰り返して行って、基板上に所望の膜厚を持つシリコン酸化膜を得る。

また、前記励起はパルス的に行なうことが好ましく、その際有機シラン又は有機シロキサンガス又はその反応生成物が基板に到達するとき未だ有機基を含むことができる程度に短

い励起時間にするとよい。

1つの好ましい実施態様では、前記堆積を平行平板型プラズマCVD装置で行い、圧力が5～15 Torr、温度が室温以上250℃まで、電極間距離が6～25 mm、ガス流量が100～18000 cm³/min、放電電力が100～500 W、かつ

放電オン時間が $D \leq \frac{300}{P} \{ 140 - (140 / 310) T \}$

(式中、Dは、ガスがプラズマ領域に導入されてから基板に到達するまでの時間を100として放電オン時間の長さを%で表したもので100%が上限であり、PはRFパワー、Tは基板温度である)を満たす時間とする。

図面の簡単な説明

図1 A-1 Cは従来例の一例の製造方法を説明する図である。

図2 A-2 Bは従来例の課題を説明する図である。

図3 A-3 Bは従来例の課題を説明する図である。

図4 A-4 Fは従来例の他の一例の製造方法を説明する図である。

図5 A-5 Bは本発明の原理説明図である。

図6 A-6 Bは本発明を説明するためのTEOSとH₂Oの反応生成物を示す図である。

図7は本発明を説明するための重合体の蒸気圧と吸着分子数に対する分子量分布を示す図である。

図8は本発明の第1の実施例に則したプラズマCVD装置

を示す概略図である。

図 9 A - 9 D は圧力依存で見たシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図 10 は圧力 10 Torr で低温 (-30°C) にした場合のシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図 11 は流量比依存とパルス依存におけるシリコン酸化物薄膜の状態を説明する図である。

図 12 は TEOS 流量に対するシリコン酸化物薄膜の成長レートを示す図である。

図 13 は本発明の第 2 の実施例に則したプラズマ CVD 装置を示す概略図である。

図 14 A - 14 B は本発明の第 2 の実施例に則したプラズマ CVD 装置を用いて堆積した場合のシリコン酸化物薄膜の堆積形状を示す図である。

図 15 A - 15 B は本発明の第 3 の実施例に則した堆積後 N_2 ガス雰囲気中でアニール処理した場合のシリコン酸化物薄膜を説明する図である。

図 16 A - 16 B は本発明に適用できるマイクロ波励起を用いる場合の CVD 装置を示す概略図である。

図 17 A - 17 B は本発明の第 5 の実施例の成膜とプラズマ処理を繰り返す場合のシリコン酸化物薄膜を説明する図である。

図 18 A - 18 F は第 6 の実施例の成膜により得られるシリコン酸化物薄膜の顕微鏡写真とそのモデル図である。

図 19 は第 6 の実施例の成膜における基板温度及びパルス

励起デューティーと膜の平坦化との関係を示す図である。

図 20 は第 6 の実施例で得た膜の熱分析結果を示す図である。

図 21 は第 6 の実施例で得た膜の分子量分布を示す図である。

図 22 A - 22 B はプラズマ処理なしで成膜した膜の熱収縮率とエッチング速度を示す図である。

図 23 A - 23 B は第 7 の実施例で堆積後プラズマ処理するプロセスの工程図とこれによって得た膜のエッチング速度を示す図である。

図 24 は堆積後、 H_2O プラズマ処理後、及び熱処理後の膜の赤外吸収データを示す図である。

図 25 は第 7 の実施例で堆積と H_2O プラズマ処理を繰り返しながらシリコン酸化物薄膜を成膜するプロセスを示す工程図である。

図 26 は図 25 の繰り返し法で得たシリコン酸化膜の断面顕微鏡写真である。

図 27 は本発明に適用できる平行平板型の RF 放電を利用する成膜装置を示す概略図である。

図 28 は本発明に適用できる μ 波ダウソフロー型のプラズマを利用する成膜装置を示す概略図である。

図 29 は本発明に適用できる成膜（枚葉処理）装置とアニール処理（バッチ処理）装置を示す概略図である。

図 30 A - 30 B は本発明に適用できる成膜方法における高周波電力と低周波電力の印加方法を説明する図である。

本発明に適用できる図30Bに示す印加方法における図を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

具体的に説明する前に、参考のために、従来技術面を用いてより詳しく説明を加える。

1Cは従来の半導体装置の製造方法の一例を説明する。図1A-1Cにおいて、81はSi等からなる2はSiO₂等からなる絶縁膜、83はAl等からなる、84aはSiO₂膜、84bはSOG膜、84cはSiO₂膜、84dはSiO₂膜84a、SOG膜84b、SiO₂膜84cからなる層間絶縁膜、85はレジストパターン85に形成された開口レジストパターン85に形成されたスルーホールレジストパターン、88はAl等からなる配線層である。

の製造方法について説明する。

1Aに示すように、例えばCVD法により基板81上にSiO₂を堆積して絶縁膜82を形成し、例えばスパッタリング法により絶縁膜82上にAlを堆積してAl膜を形成し、例えばエッチングによりAl膜をパターニングして配線層83を形成し、例えばCVD法により配線層83を覆うようにSiO₂膜84aを形成する。この時、SiO₂膜84a表面は平滑になる。次いで、SiO₂膜84a上にスピン塗布してSOGを塗布してSOG

膜 8 4 b を形成し、例えば C V D 法により S O G 膜 8 4 b 上に SiO_2 を堆積して SiO_2 膜 8 4 c を形成した後、 SiO_2 膜 8 4 c 上に開口部 8 6 を有するレジストパターン 8 5 を形成する。

次に、図 1 B に示すように、レジストパターン 8 5 をマスクとして層間絶縁膜 3 4 をエッチングして配線層 8 3 が露出されたコンタクトホール 8 7 を形成する。

そして、例えばスパッタ法によりコンタクトホール 8 7 を介して配線層 8 8 とコンタクトを取るように A l を堆積して配線層 8 8 を形成することにより、図 1 c に示すような配線構造を得ることができる。

しかしながら、上記した従来の半導体装置の製造方法では S O G 法により形成するシリカガラス膜の材料として無機系 S O G 剤（キュア後膜中に CH_3 基等有機基を含まないもの）を用いた場合に膜厚を厚くすると、S O G 膜 8 4 b にクラックが発生し易いため厚膜化（特に 3 0 0 nm 以上でクラックが発生し易い）することができず十分な平坦化を実現できない。

一方、有機系 S O G 材（キュア後膜中に CH_3 基等有機基を含むもの）では、膜厚化が可能（5 0 0 ～ 6 0 0 nm 程度の形成も可能）であるが、S O G 膜 8 4 b 中に CH_3 基等有機基が存在するため、図 2 A 及び 2 B に示すように、その後の工程で O_2 プラズマや高温で酸素雰囲気中に晒されると膜中の有機基が酸化分解し、急激に膜が収縮するため S O G 膜 8 4 b にクラックやハガレ 8 9 が発生したり、吸湿性が異常に増加するという問題がある。

また、有機系SOG材を用いる場合には、図3A及び3Bに示すように、SOG膜84b中から脱ガスが発生してコンタクト不良90が生じることもあった。

このため、有機系SOG材を用いる場合は図4A-4Fに示すように、SOG膜84bをエッチバックし、コンタクトホール87（スルーホール）形成後にSOG膜84bがコンタクトホール87側壁に露出しないようにしている。

しかしながら、この有機系SOG材を用いる場合には、エッチバックという工程数が増えるとともに、エッチバック後の平坦度が図4Bに示す $\theta_1 < \theta_2$ の如く塗布形状に対して低下し、エッチングの選択比の問題から良好な平坦性が得られず低下するという問題がある。

次に、上記したSOG法以外の表面平坦化を行う従来の手段としては、TEOSと O_3 を用いた常圧CVD法により、コンフォーマルな形状やリフロー形状の SiO_2 膜やPSG膜等を形成することによって、半導体素子表面の段差を低減する方法が挙げられ一般に知られている。

しかしながら、この場合膜厚が500nm以上では、その後の工程の熱処理等によりクラックが発生し、500nm以下の膜厚ではSOG並みの平坦形状がこの方法のみでは得られないという問題がある。この方法でSOG並みの平坦度を實現するには、1 μ m以上形成し、エッチバックを行う必要がある（エッチバックという工程増加）。

また、シリコンアルコラート（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして、0.05～5%の水蒸気と5～90%の水

素との混合ガスを用いてプラズマCVD法を用いて1段階で SiO_2 膜を形成する方法が提案されている(日本特開平2-285636号)。この方法は、水素プラズマで原料シリコンアルコラートを完全に SiO_2 化することを目的とするものであるが、少量の水蒸気プラズマを混在させて $\text{Si}(\text{OH})_4$ 成分を生成せしめて膜成長面での SiO_2 成分の移動を容易にして膜質を緻密化することを記載している。

しかしながら、この方法は H_2 プラズマCVDにより直接に無機 SiO_2 膜を堆積する方法であるため、膜の平坦化は実現されず、膜厚が大きくなるとクラックが発生する問題は解決されていない。

一方、Al配線より下の比較的高温プロセスの許されるポリシリコン配線等の層間絶縁膜においては、従来技術として、 SiH_4 と O_2 (あるいは N_2O)に PH_3 を添加してPSGを得る方法、同様に B_2H_6 を添加してBSGを得る方法、同様に AsH_3 を添加してAsSGを得る方法、同様に PH_3 と B_2H_6 を同時に添加してBP SGを得る方法が知られている。この場合、これらを 900°C 以上の高温でアニール(リフロー)処理をすることによって平坦性を向上させている。

しかしながら、この高温アニール処理によって平坦性を向上させる方法では、 900°C 以上の高温で行うため、拡散層(特にPch側ソースドレイン)の再分布が発生してしまい、パンチスルー等でトランジスタのソースドレイン耐圧が低下してしまうという問題がある。

図5 A - 5 B は本発明の原理説明図である。図5 B で本発明によるシリコン酸化物薄膜の形成方法を示しており、比較のために、図5 A で従来技術のSOG法を示している。

図5 A に示す従来のSOG法は、ゾルーゲル法の1つである化学重合法を利用したもので、シリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$ 等、O は酸素原子、R はアルキル基) と H_2O をブチルセロソルブやプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の溶剤に混合し、加水分解反応及び脱水縮合反応を制御するため、これに適度の HNO_3 や HCl , H_2SO_4 等酸触媒を混合したものである。

一方、本発明では、この酸触媒の代わりとして、有機シラン (又は有機シロキサン) 及び H_2O を励起させる。励起の方法としては、プラズマ励起 (RF 放電、 μ 波放電、低周波放電、直流グロー放電等)、光励起 (IR, UV, SOR、レーザー、X線等)、熱励起等を用いることができ、また、これらの励起を時間的に ON-OFF させるパルス的な励起も必要に応じて用いることができる。

本発明でも、SOG法同様に、有機基を含有する低分子量重合体からなる膜状ゲルが基板上に堆積されるため、この膜状ゲルは流動性を有し、SOG塗布直後と同等に膜が平坦化されることができ、その後平坦化した膜から不所望な有機基は除去されるが、本発明の方法では励起エネルギー (パワー、パルス周期、デューティ等)、圧力、温度、流量等のパラメータを変更することにより、反応と堆積のプロセスを広範に制御することができ、かつこの堆積プロセスにプラズマ処

理及び熱処理を同時に組込むことが可能であるため、平坦性と良好な膜質を保ちながら膜厚を厚くすることが可能にされる。

SOG法と最も近い態様では、有機基含有シリコン酸化膜を堆積した後、熱処理して有機基を除去してシリコン酸化膜に変換できる。この態様では、SOG法と比べて、膜厚制御が容易であるので薄く形成してベークやキュアができる。有機基が膜中に含有しているため、一度に厚く形成して、熱処理を行うと、膜収縮に伴う大きな応力の発生によってクラックが発生してしまうが、膜厚を薄く制御しながら、形成して熱処理を行うことにより、応力の発生を小さく抑えることができ、この薄膜の形成と熱処理を繰り返すことにより、膜厚を大きくすることができるなどの利点がある。また、成膜と熱処理を同じ真空室内で行なうことができ、上述したような繰り返し処理が容易になる。

第2の態様として、最初から基板加熱しながら堆積させることにより、堆積させながら併行してベークあるいはキュアを行なうことができ、しかも基板温度等を調整してベーク又はキュアの程度を制御し平坦化を維持することができる。

第3の態様として、第2の態様を変形して、ガスの励起をパルス的に行なうことにより、より高温での有機基含有シリコン酸化物の堆積が可能にされる。これにより、有機基含有シリコン酸化物の堆積、流動、及びベーク又はキュアをパルス時間のオーダーの短時間の間隔で制御した成膜プロセスが可能である。

第4の態様として、ベーク又はキュアをプラズマ処理で行ない、かつ堆積とプラズマ処理を同一反応室で真空を破ることなく交互に繰り返して行なうことにより、平坦でかつ無機化した良質の SiO_2 膜を所望の膜厚まで形成することが可能にされる。従来のCVD法、プラズマCVD法による無機系 SiO_2 膜形成では、堆積膜に流動性がないため、平坦化されず、従ってこの態様の有用性はきわめて大きい。

なお、第2～第4の態様では、基板加熱温度との関係で、必要に応じて、その後さらに高温熱処理してより緻密な膜とし、あるいは残存する有機基を除去するようにする。また、この熱処理をリフローに利用することもできる。

本発明の方法で使用する原料ガスは有機シラン又は有機シロキサンとH及びOH含有化合物である。

有機シラン又は有機シロキサンは、基本原子又は基本骨格がSi又は Si-O からなり、側基がすべて有機基（メタン、エタン等のアルキル基、またメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシル基、アセトキシル基、アリール基、など）などである化合物、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクトメチルシクロテトラシロキサン、ジアセトキシジターシャリプトキシシランなどであるが、有機基の一部が置換されていてもよい。置換基としてはハロゲン、水素原子、水酸基、 NH_4 （アンモニア）基、 NO_2 基などが挙げられる。

有機シラン又は有機シロキサンは、50～5000、より好ましくは100～1000の範囲内の分子量を有し、含まれるシリコン原子の数の50倍以下、より好ましくは20倍以下の炭素原子数を有し、またすべて又は殆んどのSi結合基がアルコキシル基であることが好ましい。

本発明では、シリコン酸化物の薄膜中にリン(P)、ボロン(B)、砒素(As)等の不純物をドーブさせ、PSG、BSG、AsSG、あるいはBP SG等を形成させることができる。Pのソースガスとしては、 $P(OCH_3)_3$ 、 $PO(OCH_3)_3$ 等リンアルコキシドを同時に添加し、Bのソースガスとしては、 $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 等ボロンアルコキシドを同時に添加し、Asのソースガスとしては、 $As(OCH_3)_3$ 等砒素アルコキシドを同時に添加させる。反応の基本的な考え方は、TEOSと同様のアルコキシドと全く同じであるため、膜中に効果的に、P、B及びAsをドーブすることができる。

H及びOH含有化合物は励起されてH及びOHラジカルあるいはH及びOHイオンを発生する化合物であるが、H及びOH以外には発生しない化合物が好ましく、従って H_2O 、 H_2O_2 (過酸化水素)が好ましい化合物である。しかし、H及びOH以外のラジカルあるいはイオンが発生することが排除されるわけではない。

本発明では、N(窒素)を含むガス(NH_3 等)を同時に用い、Nを効果的に薄膜中にドーブし、シリコン窒化酸化物の薄膜を形成してもよい。このように薄膜をシリコン窒化酸

化物することにより、シリコン酸化物に比べ薄膜の耐湿性及び透水性を向上させ、信頼性の高い薄膜を得ることができる。

本発明では、 O_2 ガス（酸素）ガスを同時に用い、上記したように、低分子量の重合体内や形成した薄膜中に残存する有機基を効果的に酸化分解により除去し、信頼性の高いシリコン酸化物の薄膜を得ることができる。 O_2 ガスの導入方法は連続的または間欠的に行えばよく、間欠的に導入すれば分子量制御ができ好ましい。

そのほか、キャリアガスとして不活性ガス（Ne, Ar 等）等反応に寄与し難いガスを適当に混合することにより、有機シランガスと H_2O 等の H 及び OH 含有化合物ガスとの反応を制御することができ、重合される低分子量の重合体の分子量を制御することができる。これによりウエハ上に平坦性に優れた薄膜を形成することができる。

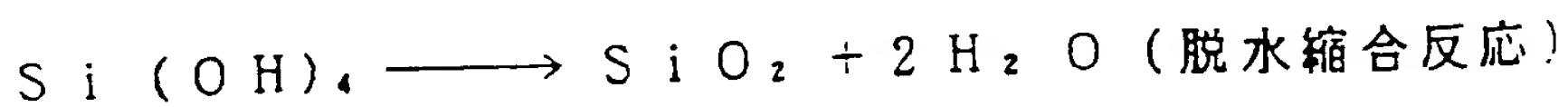
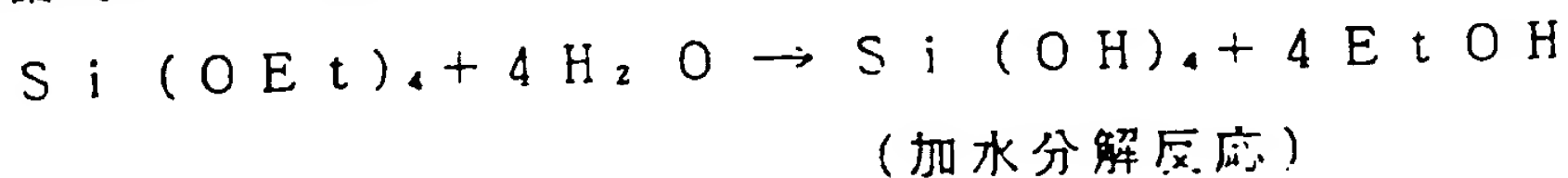
本発明では、有機シラン又は有機シロキサンガスの流量に対する H_2O ガスの流量により、反応により形成される重合体の分子量及びウエハ上に形成されるシリコン酸化物の薄膜の状態が変化する。

有機シラン又は有機シロキサンガスの流量に対する H_2O ガスの流量は、その有機シラン又は有機シロキサン材料を H_2O を用いて加水分解反応あるいは酸化反応する場合の化学量論的モル比（例えば、TEOS と H_2O の場合であれば、TEOS 1 モルに対して H_2O 4 モルとなる。また、HMDS と H_2O の場合であれば HMDS 1 モルに対して H_2O 6 モルとなる。）に対してそのモル比の 1/10 倍以上 50 倍以

下にすると、表面の平坦性に優れた信頼性の高い有機基含有シリコン酸化物の薄膜を得ることができ好ましい。より好ましくは1/2倍以上2倍以下の範囲、最も好ましくは1倍すなわち化学量論的比の程度である。

有機シラン又は有機シロキサンと H_2O 等のH及びOH含有化合物ガスを反応させてその重合体を形成するためには、このガスを励起させることが必要条件となる。その励起方法としては、高周波の電力を供給する方法、光エネルギーを供給する方法、熱エネルギーを供給する方法、あるいは化学的に反応を増幅させる触媒を用いる方法等が挙げられる。ここで励起とは外部からエネルギーを与えて、有機シラン又は有機シロキサンあるいは H_2O 等のH及びOH含有化合物を、原子レベルに分解したり、原子あるいは分子レベルで基底状態よりエネルギーの高い状態（励起状態）にすることで、活性化することを意味する。たとえば H_2O であれば、 H_2O ラジカル、Hラジカル、OHラジカル、Hイオン、OHイオン、電子などが形成された状態にすることである。

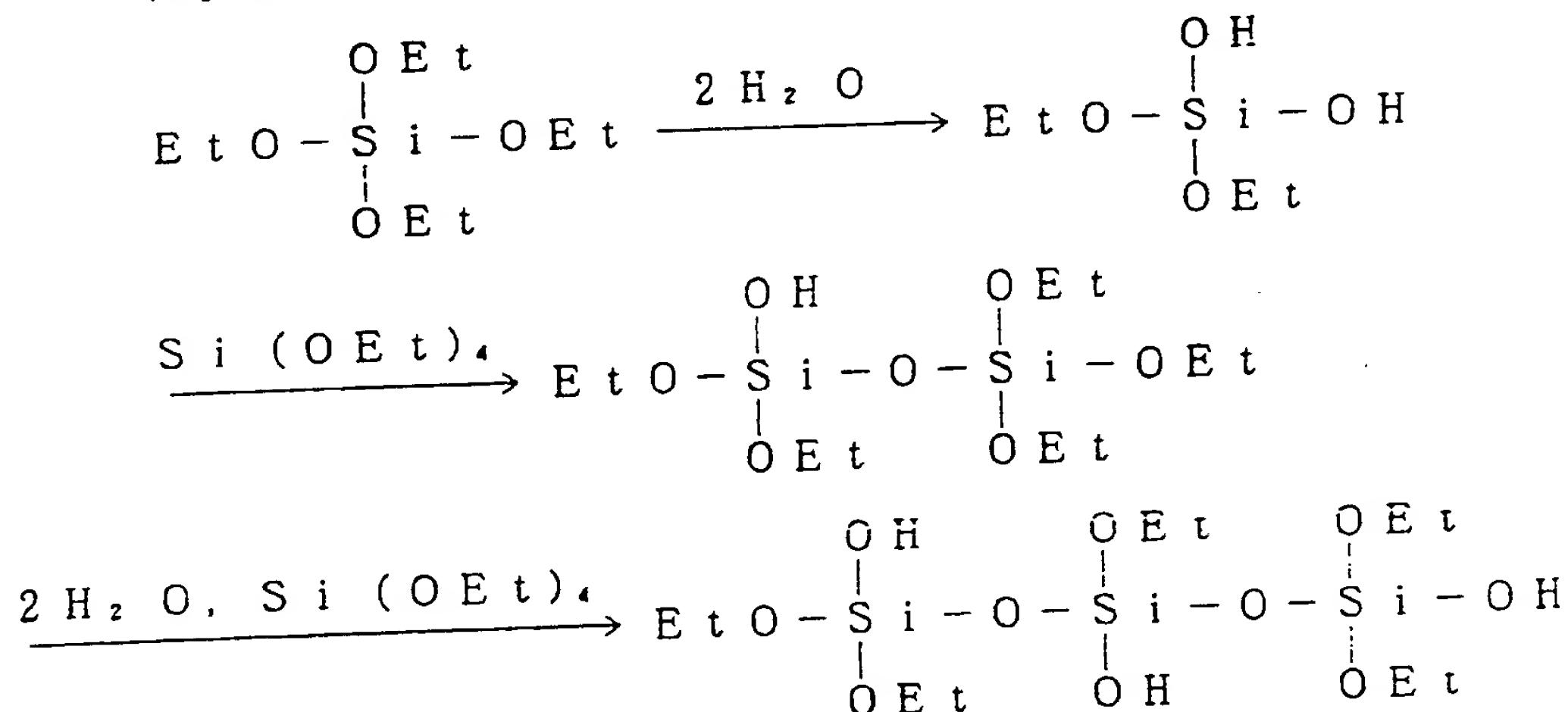
有機シラン又は有機シロキサンとH及びOH含有化合物との反応をテトラエトキシシラン $Si(OEt)_4$ と水(H_2O)を例に説明する。テトラエトキシシランと水との反応は化学量論的には下記式で表わされる。



しかしながら、完全に上記反応が進行すると無機系 SiO_2

膜の堆積であり、堆積した膜に流動性がなく、平坦化されない。

そこで、本発明では、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の加水分解、及びその加水分解で得られる生成物の脱水縮合反応が、完全に進行しない条件下で $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と H_2O とを反応させるようにする。その様子を示すために、簡単化した反応例を示すと、



の如くオリゴマー（低分子量重合体）化するが、側基 OEt はすべてが OH 基に変換されるのではなく、生成物中に実質的に残存し、反応を続ける。この様にして得られる生成物は一様な化合物ではなく、様々な程度に重合及び加水分解した化合物の集合体であると考えられ、一概に表わすことができないが、例を示せば、図6Aに示す如くである。

したがって、この低分子量の重合体は、シロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ）を有するシリコン酸化物の低重合体と言えるが、その内部には未反応の有機基（ TEOS の場合、エトキシ基（ OC_2H_5 ）等）がまだ残存していると同時に、

その低重合体の末端の結合手はOHだけではなく有機基（TEOSの場合、エトキシ基（ OC_2H_5 ）等）によりキャッピングされていると考えられる。

一方、図6Bに示す化合物のようにすべての基がOH基で置換されたシラノールが生成すると、容易に脱水縮重合する傾向があるため、このような化合物が基板上に到達すると、すでに基板上に形成されている薄膜に直ちに架橋され、流動性（マイグレーション）が著しく低下する。

このように、図6Bに示す化合物のようにすべての基がOH基で置換されたシラノール重合体あるいは、大部分がOH基で置換された重合体を生成しようとする場合には、流動性を実現するためには基板上での架橋反応を遅くする必要があり、ウエハ基板温度を低温にすることが方法として考えられる。これはウエハ基板温度を低温にすることにより、ウエハ基板上的架橋反応速度が低下するためである。この場合ウエハ基板温度の好しい範囲は少なくとも100℃以下より好ましくは室温（25℃）以下である。

また図6Aに示す化合物のように有機基が存在すると室温以上、たとえば100℃以上でも、平坦形状の薄膜の堆積が実現できる。

したがって、この低分子量の重合体がウエハに吸着した場合、シリコン酸化物表面での流動性と架橋反応には、その低重合体の分子量だけでなく結合状態も大きな影響を及ぼす。

こうして、本発明により基板上に堆積されるシリコン酸化

膜は少なくとも有機基を有し、また適当な分子量を有することによって薄膜の平坦化を可能にするものであるが、有機基の含量、分子量は一概ではないが、要するに、少なくとも形成される薄膜の表面が基板の段差部でも不連続面を形成しない程度の平坦性を有することが必要である。

このような平坦性を持つシリコン酸化物薄膜に含有される有機基は、平坦化可能な（平坦形状が実現できる）限り少ない方が好しいが、この膜中に残存する有機基の量は、上述したように平坦形状を実現する意味で、ウエハ基板温度と相互関係があり、一般的に室温以上で膜を形成しようとする場合多くても90重量%、特に100℃以上ではより好ましい範囲としては、20～60重量%の有機基を堆積時に残存する。また、一般的に室温以下で膜を形成しようとする場合は、高々30重量%、より好ましくは10%以下に残存量を制御する。

ウエハに吸着した低分子量の重合体は、ウエハ温度の増加とともに、ウエハからの熱を受け重合（架橋）反応が促進される。前記の如く、 $\text{Si}-\text{OH}$ 結合は脱水縮合反応により架橋反応をしてシロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ）を有するシリコン酸化物へと変化する。

しかし、上記したように低重合体内部や表面には有機基が残存している。この有機基と結合している結合手も、温度によりその架橋反応の頻度が変わる。それは、例えば $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ という結合の場合、この有機基の分解が温度領

域として250度～300℃程度以上で起こる。これはSi-O-等の未結合の結合手（ダングリングボンド）が形成され、架橋反応を促進するためである。

さらに、本発明における薄膜からの有機基の除去工程は、前記のプラズマ処理、酸化還元処理に限定されず、例えば単純に熱処理によってもよい。

有機基除去のための熱処理温度としては、一般に100℃以上、より好ましくは250℃以上であるが、本発明によれば450℃以下の低い温度で有機基を除去しシリコン酸化物の薄膜を得ることができるので、アルミ配線に悪影響を与えず好ましい。しかしながら、比較的低温の熱処理で有機基を除去したシリコン酸化物の薄膜はエッチングレートが比較的大きく、これはシリコン酸化物のネットワーク化（三次元化）が十分でなくダングリングボンドが多いためと考えられるので、600℃以上、好ましくは850℃以下の温度で熱処理してネットワーク化を図ってもよい。

又、前記のプラズマ処理によれば450℃以下の温度、例えば室温でも薄膜のネットワーク化が可能である。しかし、前記の如く、堆積とプラズマ処理を同一反応室内で繰り返す態様を採用する場合には、堆積時の平坦化のために好ましい温度として250℃以下、プラズマ処理の効果から100℃以上の温度範囲が好ましい。従って、100～250℃でプラズマ処理することにより、さらに好ましくはその後さらに250～450℃で熱処理することにより、シリコン酸化膜のネットワーク化、緻密化を図ることが好ましい。

さらに、必要に応じて高温熱処理でリフローさせてより平坦な膜を得てもよい。この場合、P, B, As等を膜中にドーピングしてリフロー温度を低下させることができる。本発明によれば本来リフローは必須でないので、リフロー温度は850℃以下、さらに800℃以下で十分な効果を達成できる。

本発明は、TEOS等の有機シラン又は有機シロキサンガスとH₂O等のH及びOH含有化合物ガスを気相中で励起させて、気相中あるいはウエハ表面で加水分解または酸化反応させることにより、気相中あるいはウエハ表面で、シラノーシルあるいはその低重合体またはシロキサン結合を有する低重合体を形成し、その低重合体を中間生成物としてウエハに吸着させることにより、ウエハ上に有機基含有シリコン酸化物の薄膜を形成するというものである。この励起による反応により形成される低重合体の中間生成物はその重合度が小さいもの程（低分子量なもの程）、室温においてはその状態が固体→液体→気体と変化する。そして、低分子量の重合度の小さいもの程蒸気圧が大きくなる。

したがって、上記した方法により表面の平坦性に優れた信頼性の高いシリコン酸化物の薄膜を得る場合、ウエハ温度は、低分子量の重合体をウエハに吸着させるという点、低重合体をウエハ上で流動させるという点、架橋反応を促進させるという点で非常に重要なファクタであり、ウエハ温度はそれらを加味して決定されるものである。

特に、本発明の好ましい態様として、有機基含有シリコン

酸化物の薄膜の堆積と薄膜からの有機基の除去のためのプラズマ処理とを組み合わせ、これらを同じ反応室内で繰り返す場合、基板温度をプラズマ処理（有機基除去）に必要な温度に一致させることが望ましい。この場合、例えば、100～250℃に加熱下で堆積を行なうと、他のプロセス条件を制御して所望の流動性（平坦化能）を持つ薄膜を得る必要があるが、励起をパルス的に行なうことが特に有効である。すなわち、励起を間欠的に行なうことによって、高温でも流動性を有する薄膜の堆積が可能にされる。

こうして、高温下でなおかつ平坦な表面を持つ有機基含有シリコン酸化膜を薄く形成した後、同じ温度でプラズマ処理を行なうことにより薄膜から有機基を除去して薄膜をシリコン酸化物に変換することができる。プラズマ処理は、原料ガスである有機シラン又は有機シロキサンガスの供給を停止し、H及びOH含有化合物を用いるかあるいはO₂、H₂等の他のガスを導入してプラズマ化することによって行なうことができ、有機基の除去は酸化又は還元反応によって行なわれる。そして、この有機基含有シリコン酸化膜の堆積とプラズマ処理を繰り返すことにより、大きい収縮によるクラックを防止した平坦なシリコン酸化膜の形成が可能である。従って、平坦性に優れ、厚膜化も可能で、信頼性の高い絶縁膜を得ることができる。

一般的にはプラズマ処理が及ぶ深さの上限である100nm以下、好ましくは収縮を考慮して薄膜を10nm以下の厚さで堆積した後プラズマに5～60秒、好ましくは20～30秒

ほどさらす操作を繰り返す。

上記では、有機基含有シリコン酸化膜の堆積とプラズマ処理を同一の反応室内で交互に繰り返したが、本発明はこれに限定されるわけではなく、有機基含有シリコン酸化膜の堆積後、有機基の除去のためプラズマ処理、酸化還元処理は一般的に使用可能であり、反応室、温度等は同一である必要はない。

上記の如く、ウエハが設置されるチャンバー内の圧力により、低重合体の中間生成物のウエハへの吸着確率はその分子量により変化する（図5参照）。図7は、上図が重合体の蒸気圧が分子量と温度に依存する様子を示し、下図は気体と液体の重合体の分子量分布を模式的に示すものである。そして、ウエハ上に平坦性を持ち合わせたシリコン酸化物の薄膜を形成するためには、低分子量（少なくとも液体状態）の中間生成物をウエハ上に吸着させ、ウエハ上をマイグレーションさせる必要があるため、ウエハが設置されるチャンバー内の圧力は重要な条件となり、少なくとも1 Torr以上の圧力が必要である。高周波放電によるプラズマ励起を用いる場合には、好ましい圧力は5～15 Torr、特にプラズマ励起の安定性を考えた場合さらに5～10 Torrである。

次に、本発明では、有機シラン又は有機シロキサンとH₂O等のH及びOH含有化合物ガスを励起し反応させて低分子量の重合体を形成し、その低重合体をウエハに吸着させてシリコン酸化物の薄膜を得る場合、上記したように、ウエハ上に平坦性を持ち合わせた有機基含有シリコン酸化物の薄膜を

得るためには、励起により形成される重合体の分子量が非常に大きな意味を持ち、これを制御する方法が重要である。その制御方法として、このガスの励起をパルス的に行うことが有効である。

励起エネルギーあるいは励起を促すものの与え方を間欠的なパルスにすることにより、反応により形成される重合体の分子量を制御してもよい。この方法によれば、低分子量の重合体を形成することができ、これをウエハ上に吸着させることにより、平坦性に優れた有機基含有シリコン酸化物の薄膜を得ることができる。

次に、本発明では、励起させるガスとしては、有機シラン又は有機シロキサンを含むガスのみの場合、 H_2O 等のH及びOH含有化合物ガスのみの場合、あるいはこれらを含む混合ガスの場合がある。これらの選択は、反応により気相中あるいはウエハ表面で形成される重合体の分子量の制御性や装置の容易性あるいはプロセスの容易性等から適宜決定することができる。

次に、本発明では、ウエハ上に形成される有機基含有シリコン酸化物の薄膜の状態は、重合体を吸着させるウエハの温度により変化する。上記したように、重合体の蒸気圧はその重合体の分子量の減少とともに大きくなるが、当然、その重合体の蒸気圧はその重合体の置かれた温度によっても変化する。温度の増加とともに蒸気圧は増加する。

したがって、一定圧力下では、ウエハ温度によりウエハに吸着する重合体の吸着確率が重合体の分子量で変化する。ウエ

ハ温度の増加とともに低分子量の重合体程蒸気圧が高くなる。これは低分子量の重合体程ウエハへの吸着確率が低下することによるものである（図6 A参照）。

そして、ウエハ上に吸着した低重合体は、ウエハ上に形成されている有機基含有シリコン酸化物の薄膜の表面を流動（マイグレーション）すると同時に、有機基含有シリコン酸化物表面の未反応の結合手と架橋しながら有機基含有シリコン酸化物の薄膜へと変化していく。このように形成された有機基含有シリコン酸化物の薄膜の平坦性は、この低重合体の表面での流動性がもたらすものである。

ウエハ温度が低い程、上記したように低分子量の重合体のウエハへの吸着確率が増加するため、形成される有機基含有シリコン酸化物の薄膜の平坦形状は向上する。しかし、逆に有機基含有シリコン酸化物表面での架橋頻度は低下する。

本発明の1つの実施態様として平行平板型プラズマCVD装置を用いる場合の好ましい処理条件の例を示すと下記の如くである。

温度：室温～250℃

圧力：5～15 Torr、特に10 Torr

電極間距離：6～25 mm、特に10 mm

ガス流量：100～18000 cm³/min

放電電力：500 W以下、特に100～400 W

RF（放電）周波数：13.56 MHz

パルス周波数（周期）：平行平板の電極間を反応ガスが通過する時間（たとえば図13では電極間到達時間 $1/70 \text{ sec}$ ）の100倍以下、好ましくは10倍以下の時間

放電デューティー： $D \leq \left\{ 140 - (140/310) T \right\} \frac{300}{P}$ [式中、Dはデューティー(%)、

Tは基板温度、PはRFのパワー(W・ワット)、但しDの値は100%以上のときは100%とする。]

上記において、放電デューティーとはパルス周期に対するオンタイムの割合をいう。

次に、本発明では、有機シラン又は有機シロキサンとして、例えばTEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) に対して $\text{SiX}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、あるいはHMDS ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$) に対して $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSiX}(\text{CH}_3)_2$ のように、有機基（この場合エトキシ基 (OC_2H_5) とメチル基 (CH_3)）を他の元素（X）で置換した有機シランを用いる場合も置換していない場合と同様に考えることができる。

この置換元素（X）としては、H（水素）あるいはCl（塩素）あるいはF（フッ素）等種々なものが考えられる。

その場合、励起させた状態におけるSiと置換させた元素（この場合X）との結合力が大きな意味を持ち、H及びOH含有化合物ガス（例えば H_2O ガス）中での励起反応でもそ

の元素（この場合X）が反応しない場合、この元素はウエハ上に形成したシリコン酸化物の薄膜中にも当然取り込まれる。この結果、当然シリコン酸化物の薄膜中に残存するアルコキシル基やアルキル基等の有機基も減少するため、この元素（X）がその後のアニール処理やプラズマ処理等の工程においても安定であれば、耐クラック性等膜質を向上させることができ、この条件を加味した元素あるいは基が好ましい。

次に、本発明では、成膜装置のチャンバー及び電極等反応ガスに晒される部分にも、ウエハ上と同様その温度により低重合体の吸着が生じる。ウエハ上のシリコン酸化物の成長レートの変化を抑え、しかもチャンバー及び電極等の付着物による汚れやパーティクルを防止する上でも、ウエハ及びウエハの設置されるステージ以外のチャンバー及び電極等の反応ガスに晒される部分の温度を一定に保ち、しかも吸着確率を抑えるために少なくとも室温以上の温度に一定に保つのが好ましい。

次に、本発明では、成膜条件によっては、成膜した膜中にはまだ有機成分が含まれており、これに伴いチャンバーや電極等に形成された膜中にも有機成分が含まれる。チャンバークリーニングにおいて NF_3 等クリーニングガスに O_2 ガスを添加したり、 O_2 プラズマに晒した後 NF_3 等クリーニングガスでチャンバークリーニングすることにより、クリーニング時間を短縮することができるとともに、有機物等の付着物を残さずクリーニングすることができる。

次に、本発明では、このシリコン酸化物の薄膜を形成した

ウェハを同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内に保管し、一定枚数に達したところで、同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内でアニール処理を行うようにしてもよい。

次に、本発明では、シリコン酸化物の薄膜を形成した後、同一装置内の同一チャンバーあるいは同一装置内の他のチャンバー内でエッチバックを行うようにしてもよく、この場合のエッチバックを行う反応ガスとして、 CF_4 、 CHF_3 、 NF_3 等Fを含むガスを必要に応じて O_2 を添加して行えばよい。

次に、本発明では、平行平板型プラズマCVD装置において、低周波電力（1MHz以下）のみでは、10 Torr前後の高い圧力中では安定したプラズマ放電を得ることは難しいが、高周波電力（13.56 MHz）と同時に印加することにより、安定したプラズマ放電が得られるとともに、低周波放電を利用することにより、イオンボンバードメント効果が得られ、ウェハ上に形成するシリコン酸化物の薄膜の膜質を向上させることができる。

次に、本発明では、気相中あるいはウェハ表面で重合される重合体の分子量は、その他の条件が同じであればパルス条件（周期、デューティ等）によってその重合体の分子量分布を変化させることができる。基本的には励起エネルギーを多く与えるパルス条件で分子量を高分子側へと変化させることができ、そして高分子量の分子がウェハに吸着した場合、その後のアニール等の熱処理において重量変化も小さく、ま

た膜厚の収缩量も小さくすることができ、クラック耐性等信頼性の面で向上させることができる。しかしながら、高分子量の分子程平坦性は低下し、狭い溝やホール等への埋め込み能力が低下する。したがって、プロセス中（成膜中）で、適当にこのパルス条件を変化させることによって、平坦性に優れたクラック耐性等信頼性の面でも優れたシリコン酸化物の薄膜を形成することができる。

実 施 例

（第 1 の実施例）

図 8 は本発明の実施例を実施する装置を模式的に表したもので、平行平板型（アノードカップル）のプラズマ C V D 装置である。

ガスの励起方法としては、電極 1, 2 間に高周波 (R F) 放電を用い、R F 周波数を 13.56 MHz とする。

T E O S 及び H₂ O 共ソースタンク、配管等を加熱し、気体状態 (V a p o r) にしてチャンバーに導入する。また、キャリアガスとして N₂ を用いる。

上部カソード側の電極 1 は、これらのガスのチャンバーへの導入口を兼ねており、シャワー状になっている。また、下部アノード側の電極は、内部に温度コントロール用のヒータ線及び冷却チラー用の配管を有しており、温度を -50℃ ~ +500℃ まで変化させることができる。

まず、圧力依存、温度依存について調べてみた。

そこで、T E O S 流量を 4 sccm、H₂ O 流量を 600 sccm

(流量比 1 : 150) とし、RF 周波数を 13.56 MHz とし、RF パワーを 100 W で連続発振させ励起させる。なお、電極間隔を 18 mm にする。そして、ウエハ温度を室温状態にし、堆積を開始させる（堆積と同時に RF 電力によりウエハ温度は上昇するがその分は無視する）。

この時の、チャンバーの圧力依存で見たシリコン酸化物薄膜の堆積形状を図 9 A - 9 D に示す。同図中、5 はシリコン基板、6 は熱酸化膜 (50 nm 厚)、7 はポリシリコンパターンの、8 は CVD-SiO₂ 膜 (50 nm 厚)、9 は (有機基含有) シリコン酸化物薄膜である。

図 9 A に示す 10 Torr で形成させたものは、タコ壺状ではあるが形状はリフロー状である。これに対して、チャンバー圧力をより減圧にすると図 9 B - 9 D に示すように変化し、段差のエッジ部で CVD 膜特有の不連続面 11 がはっきり見られるようになり (図 9 B)、更に減圧するとクラック 12 が発生する (図 9 C 及び 9 D)。

この結果は、チャンバーの圧力により、ウエハに吸着する重合体の分子量が変化していることを表している。これは、低分子量の重合体ほど液状で流動性をより示すためである。このように、チャンバーの圧力で形状が変化する要因として、流動性を現すのに適当な低分子量の重合体が、10 Torr 程度の高い圧力下のプラズマで効果的に得られることが推察できる。また圧力の高い (10 Torr) 状態では、圧力の低い (1 Torr 以下) 状態よりも蒸気圧の高い低分子量の重合体をよりウエハに吸着させることができ、その低分子量の重合体のウ

エハ上での流動効果によりリフロー状の形状を得ることができ、ことも要因として推察できる。

次に、上記同一条件で、ウエハ温度のみを室温から -30°C の低温にすると、図10に示す如く形状はより平坦形状へと変化する。図10に示したものは、チャンバー圧力10 Torrの場合のものである。図9Aに示したものよりも更に平坦形状になるのは、ウエハが冷却されることによって、低分子量の重合体のウエハへの吸着確率が増加するためと推定できる。

次に、流量依存、パルス依存について調べてみた。

そこで、チャンバー圧力を10 Torr、RFを13.56 MHz、RFパワーを300 W、電極間隔を10 mm、パルス周波数を75 Hz、デューティーを30%とする。但し、実際のRFパワーはパルス発振しているため $300\text{ W} \times 30\%$ である。そして、トータル流量を375 sccm、 H_2O の流量を300 sccmで一定にし、TEOS流量を20 sccmから75 sccmまで変化させる。なお、残りは N_2 ガスでトータル流量を一定にする。ウエハ基板温度（デポジション温度）は 37°C である。

この時、薄膜の状態についてまとめたものが図11で、TEOS流量に対して成長レートを見たものが図12である。

なお、図11中、TEOS/ H_2O 流量比1:2のデータは、TEOS 30 sccm、 H_2O 60 sccm、トータル流量550 sccmで測定したものである。

図11から判るように、流量比（TEOS/ H_2O ）を大きくすると、薄膜の状態は明らかに固相から液相へと変化し

ている。また、図12から判るように、成長レートは、TEOS流量の増加とともに大きくなるが、TEOS流量が50 sccm以上になると逆に低下している。この時、ウエハ上のシリコン酸化物薄膜の状態も固体状から液体状となっており、TEOS流量の増加（TEOS/H₂O流量比の増加）とともに、プラズマ励起による反応によって形成される重合体の分子量が小さくなっており、あるいは、重合体の架橋反応が不十分になっているとも言えることが推測される。

その結果、ウエハに吸着される重合体の分子量が、その蒸気圧とチャンバー圧力（10 Torr）およびウエハ基板温度（37℃）との相関により選択されるためと考えられ、ウエハに吸着できない分子量の小さい重合体が形成されるため、実質的にウエハ状に形成されるシリコン酸化物薄膜の成長レートが小さくなると考えられる。

同様の条件で、RF電力をパルス的に発振させたときの結果が図11に示したものである。連続発振させたときと比べ、ウエハ上のシリコン酸化物の状態が明らかに異なる。

この結果、RFパルス発振することにより、励起反応により形成される重合体の分子量を効率よく制御することができる。

（第2の実施例）

図13は本発明の第2の実施例に則したプラズマCVD装置を示す概略図である。図13中、15は上部電極、16は下部電極、17は供給ガスパイプ、18はウエハ（基板）、19

はヒータである。

TEOS流量を30 sccm、H₂O流量を120 sccm、N₂流量を200 sccm、RF周波数を13.56 MHz、RFパワー300 Wとする。但し、実際のパワーはパルス発振しているため300 W×20%で60 Wとなる。そして、パルス周波数を100 Hz、デューティー(ON TIME)を20%、電極間隔Lを10 mm、チャンバー内圧力を10 Torrとする。

この条件で、ウエハ温度を変えてウエハに有機基含有シリコン酸化物の薄膜を1 μm堆積させた時の形状は、図14 A、14 Bに示したものとなり(図14 Aは120℃、図14 Bは150℃である)、TEOS-O₂で形成した酸化膜以上の平坦性を実現している。また、図14 Aに示す120℃で堆積した場合はアスペクト比10でも有機基含有シリコン酸化物を埋め込むことができる。図14 A、14 B中、22はシリコン基板、23は熱酸化膜、24はポリシリコンバターン、25はプラズマCVD-SiO₂膜、26は有機物含有シリコン酸化物薄膜である。

図13に示す装置のシャワーのチャンバー内へのガス導入口(上部電極15の孔)の面積を8 cm²程度にし、導入するガスの温度を80℃程度(TEOS及びH₂Oとも液体ソースであるため気体になっている)にすると、シャワーの噴き出し口におけるガス20の流速は約70 cm/秒となり、電極間の到達時間が14.3 m秒となる。そこで、キャリアガスであるN₂の流量を倍の400 sccmにすると、この場合の流速は約110 cm/秒となり、電極間の到達時間が約9 m秒となり、

パルスの1周期の時間が10 m秒であるため、1 m秒の時間だけベーク（あるいはキュア）する時間となる。この条件ではRFプラズマによる励起が無い場合、ウエハ上では（少なくともプロセス的に実用可能な時間において）薄膜を形成することができないことを確認している。

したがって、薄膜の堆積と架橋反応（ベークあるいはキュア）をm秒のオーダーで制御していることとなり、形成させる（有機基含有）シリコン酸化物の薄膜の膜質を格段に向上させることができる。また、励起をパルスの行的に行う効果として、重合体の分子量制御だけでなく、上記したようなプロセス的な効果も実現することができる。

（第3の実施例）

図13に示すプラズマCVD装置を用い、チャンバー内の圧力を10 Torrとし、TEOS流量を30 sccm、H₂O流量を120 sccm、N₂流量を400 sccm、RF周波数を13.56 MHz、RFパワーを300 W、パルス周波数を50 Hz（パルス周期20 m秒）、デューティを15%（ON TIME: 3 m秒）、ウエハ温度を120℃としてウエハに有機基含有シリコン酸化物の薄膜を堆積する。そして、450℃、N₂ガス雰囲気、30分の条件で常圧横型炉で有機基含有シリコン酸化物薄膜をアニール処理する。

この条件で得られたシリコン酸化物薄膜は図15Aに示すように、平坦性を実現することができる他、上記アニール処理によりクラックを発生させることなく有機成分を除去させ

ることができ信頼性の高い膜を得ることができる。

このクラック発生について、上記アニール処理を加えた本実施例は、図15Bに示す幅0.5 μ mのスペース部分で溜り部の膜厚aが0.6 μ mまでクラックの発生は見られなかったのに対し、上記アニール処理を加えた従来の無機系SiO₂材の場合では有機成分は除去されていたが、上記0.6 μ mではクラックが発生していて実用上好ましくなかった。図15B中、ポリシリコン24は高さ1 μ m、プラズマCVD-SiO₂膜25は厚さ300nmである。なお、有機成分除去の確認についてはFTIR（フーリエ変換赤外分析）等で確認した。

（第4の実施例）

図13に示すプラズマCVD装置を用い、チャンバー内の圧力を10Torr、ウエハ基板温度120℃とし、TEOS流量を30sccm、H₂O流量を120sccm、N₂流量を400sccm、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、パルス周波数を100Hz（10m秒）、デューティを20%（ON TIME：2m秒）とし、更にO₂流量を10sccmとしてウエハ上にシリコン酸化物薄膜を形成する。

この条件で得られたシリコン酸化物薄膜は、白濁がなく表面モロロジーが良く高密度な膜を得ることができた。なお、O₂流量を30sccmとすると白濁が生じていたが、ウエハ上に微粒のSiO₂粉末が堆積しており、これからO₂には反応を促進させる触媒的な効果があることが判った。

従って、O₂流量を適宜コントロールすることにより、高

密度なシリコン酸化物薄膜を得ることができた。

しかし、 O_2 を添加し、高密度なシリコン酸化物の薄膜とした場合、配線間隔 $0.5 \mu m$ 以下でアスペクト比 $1 \sim 2$ の配線スペースに対しては、埋め込み形状は得られず、配線間のシリコン酸化物中にボイド（空孔）が形成された。

このことは、 O_2 の添加は、高密度な膜を形成することにおいては効果があるが、SOG並みの平坦形状と $0.5 \mu m$ 以下の配線スペースの埋め込みを実現することにおいては、低下させる（意味のない）ものとなる。

同様のことは H_2 ガスについても言える。上記のプロセス条件において、 O_2 ガスの導入を中止し、 $N_2 + H_2$ ガス流量を $400 sccm$ 一定として、 H_2 流量を $0 sccm$ (N_2 流量 $400 sccm$) $50 sccm$ (N_2 流量 $350 sccm$)、 $100 sccm$ (N_2 流量 $300 sccm$) $150 sccm$ (N_2 流量 $250 sccm$)、 $200 sccm$ (N_2 流量 $200 sccm$) と変化させた（他のプロセス条件は、上記プロセス条件と一致させた）。また、配線段差（高さ） $1 \mu m$ 、配線幅 $1 \mu m$ のライン・アンド・スペース・パターン (line & space pattern) で、配線間隔を $1.0 \mu m$ 、 $0.75 \mu m$ 、 $0.5 \mu m$ 、 $0.2 \mu m$ と変えて、 H_2 ガス流量とシリコン酸化膜の埋め込み特性との関係を調べた。

結果を下記表に示す。表中、○はボイド（空孔）なしで埋め込みができたもの、×はボイド（空孔）が発生した場合を示す。

配線間隔 H ₂ 流量	1.0 μ m	0.75 μ m	0.5 μ m	0.2 μ m
0 sccm	○	○	○	○
50 sccm	○	×	×	×
100 sccm	×	×	×	×

ただし、H₂ 流量 150 sccm 及び 200 sccm においては、ウエハ上に微粒の SiO₂ 粉末が堆積し、白濁が生じたので示していない。H₂ を添加することにより、高密度な膜が形成されることは推察されるが、上記表からわかるように、H₂ の添加は、O₂ の添加と同様平坦化形状の実現という意味では、効果がないことがみとめられる。H₂O に H₂ を添加する場合にも、温度に依存するが、H₂O + H₂ の合計量に対して H₂ を高々 20 Vol % 以下、さらには 10 Vol % 以下が好ましいといえる。

なお、本発明においては、図 16 A 及び 16 B に示すような μ 波電力あるいは RF 電力を用いたダウンフロー形式による励起を用いた CVD 装置によって行ってもよく、この場合、ソースガスの励起を各々個別に行うことができ、プロセスの制御性をより向上させることができる。これらの図中、30 は有機シラン導入口、31 は H₂O、N₂ などの導入口、32 は石英管、33 は μ 波管である。

(第5の実施例)

図13に示す平行平板型(アノードカップル)のプラズマCVD装置を用い、ガスの励起方法としては、電極間の高周波(RF)放電を用い、RF周波数は13.56 MHzを用いる。TEOS及びH₂O共ソースタンク、配管等を加熱し、気体状態(Vapor)にしてチャンバーに導入する。また、キャリアガスとしてN₂を用いる。上部カソード側の電極は、これらのガスのチャンバーへの導入口を兼ねており、シャワー状になっている。また、下部アノード側の電極は、内部に温度コントロール用にヒーター線を有しておりウエハ温度をコントロールすることができる。

成膜条件としては、TEOS流量を30 sccm、H₂O流量を120 sccm(流量比1:4)とし、キャリアガスとしてN₂を400 sccm同時に流す。そして、RF周波数を13.56 MHz、RFパワーを300 Wでパルス発振で励起させ、パルス条件を周期を10 m秒、デューティーを20%(ON TIME: 2 m秒)、電極間隔を10 mm、反応室内の圧力を10 Torr、ウエハ温度を120℃とする。

次に、プラズマ処理条件としては、O₂流量を80 sccm、N₂流量を400 sccm、RF周波数を13.56 MHz、RFパワーを300 Wで連続発振で励起させ、電極間隔を10 mm、反応室内の圧力を1.5 Torr、ウエハ温度を120℃とする。

上記の条件で、成膜とプラズマ処理を同一のチャンバ内で交互に繰り返し、上記の成膜条件でウエハ上に約100 nm程度有機基含有シリコン酸化物の薄膜35を形成した後に、上

記のプラズマ条件でこのウェハをプラズマ中に30秒間晒したところ、クラックの発生もなくシリコン酸化物の薄膜35中の有機成分は取り除かれ(F T I Rにより確認)、膜厚は破線36で示す様に減少した(図17A)。

このように、薄く成膜してその後プラズマ処理を行うという操作を繰り返すことにより(図17Bでは6回の繰り返し)、平坦形状を有する無機系のシリコン酸化物の薄膜37を厚く(1000nm以上)形成することができる(図17B)。

(第6の実施例)

図13に示すCVD装置で、TEOS流量を30sccm、H₂Oを流量120sccm、N₂流量を400sccm、圧力を10Torr、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、電極間隔を10mmとし、基板温度と発振条件の依存性を調べた。

図18Aの如く、シリコン基板41上にBPSG膜(膜厚600nm)42を形成し、その上にアルミニウム配線パターン(高さ500nm)43を形成した後、全面にプラズマCVD法で薄くSiO₂膜(膜厚300nm)44を形成したものを下地とし、これにTEOS-H₂OプラズマCVD法で有機基含有シリコン酸化物膜45を堆積した。

結果を図18B-18Fに示す。図18Bに見られる様に基板温度65℃では連続発振で十分に平坦な膜が得られている。しかし、基板温度を150℃に上昇させると、図18Cに見られる様に、連続発振では連続膜こそ得られているが、

記のプラズマ条件でこのウエハをプラズマ中に30秒間晒したところ、クラックの発生もなくシリコン酸化物の薄膜35中の有機成分は取り除かれ(F T I Rにより確認)、膜厚は破線36で示す様に減少した(図17A)。

このように、薄く成膜してその後プラズマ処理を行うという操作を繰り返すことにより(図17Bでは6回の繰り返し)、平坦形状を有する無機系のシリコン酸化物の薄膜37を厚く(1000nm以上)形成することができる(図17B)。

(第6の実施例)

図13に示すCVD装置で、TEOS流量を30sccm、H₂Oを流量120sccm、N₂流量を400sccm、圧力を10Torr、RF周波数を13.56MHz、RFパワーを300W、電極間隔を10mmとし、基板温度と発振条件の依存性を調べた。

図18Aの如く、シリコン基板41上にBPSG膜(膜厚600nm)42を形成し、その上にアルミニウム配線パターン(高さ500nm)43を形成した後、全面にプラズマCVD法で薄くSiO₂膜(膜厚300nm)44を形成したものを下地とし、これにTEOS-H₂OプラズマCVD法で有機基含有シリコン酸化物膜45を堆積した。

結果を図18B-18Fに示す。図18Bに見られる様に基板温度65℃では連続発振で十分に平坦な膜が得られている。しかし、基板温度を150℃に上昇させると、図18Cに見られる様に、連続発振では連続膜こそ得られているが、

平坦性がかなり低下している。そこで、基板温度を 150°C で一定に保ち、パルス周波数 100Hz （パルス周期 10ms ）でパルス発振とし、デューティー(ON Time)を 50% 、 40% 、 30% と低くしてゆくと、図18D、図18E、18Fに見られる様に、デューティーの減少につれて膜の平坦性が増大している。このように、本発明ではパルス発振のデューティーを低くすることにより、より高温で平坦な膜を堆積できることが示された。

図19は、上記と同様の条件で、実用性を基準として良好な平坦化膜が得られるか否かを基板温度とデューティーの関数として表わしたものである。ここで、実用性とは配線間隔 $0.5\mu\text{m}$ アスペクト比 $1\sim 2$ 程度のパターンの埋め込みが可能か否かによった。

図20に、堆積直後の膜の熱分析結果を示す。加熱重量減少測定(TG)と示差熱分析(DTA)で、実線は基板温度 60°C で連続発振、破線は基板温度 150°C で連続発振、鎖線は基板温度 150°C でデューティー 30% のパルス発振（パルス周波数 100Hz ）で得た膜で、いずれも 250°C 付近で酸化分解が開始されているので、膜中の有機分の殆んどはエトキシ基と推定される。

図20中、DTAの結果は 60°C で連続発振させた膜についてのものであるを示している。

図21に基板温度室温(25°C)、パルスデューティー 30% （パルス周波数 100Hz ）で得た膜の分子量分布を、有機SOG法で得た膜の分子量分布と共に示す。実線が有機

SOG法、破線が本発明法であり、 M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量を表わす。

(第7の実施例)

図22A、22Bに第6の実施例の如く得た膜の熱収縮率及びエッチング速度を示す。膜はそれぞれ60℃、120℃、150℃で連続発振して形成したものである。膜の熱収縮率は常圧横型炉を用いてN₂雰囲気中250℃と400℃の熱処理をそれぞれ1時間施して測定した。また、エッチング速度は常圧横型炉、N₂雰囲気中250℃で1時間、400℃で1時間熱処理後、0.5% HF 浸漬して測定した。

収縮率は50%、エッチング速度は1500nm/分以上と、無機SOG膜と比べて大きい。例えば、N₂雰囲気中450℃、30分の熱処理をした無機SOG膜の収縮率は23.1%、エッチング速度は120nm/minである。

そこで、エッチングレートを向上させる手段として、H₂Oプラズマによる改質を試みた。実験は、図23Aの如く、TEOS流量30sccm、H₂O流量120sccm、N₂流量400sccm、13.56MHz、300Wで連続発振、圧力は10Torr、温度は60℃で成膜した膜をホットプレート上(150℃、N₂雰囲気)で2分間ベークし、H₂Oプラズマ処理を成膜と同一のチャンバー内で行った後、250℃と400℃で各2分間の減圧アニール処理(1Torr、H₂O分圧100%)を施した。H₂Oプラズマ処理条件は、150℃、1Torr、H₂O分圧100%、13.56MHz、100Wと

し処理時間を変化させた。H₂Oプラズマ処理を行った膜のエッチングレートを図23Bに示す。結果より、H₂Oプラズマ処理を行っていない対照に比べ各条件ともエッチングレートが遅くなっているとともに、膜表面の50～70nm領域においてより大きな改質効果があることが分かる。

図24は、150℃、10TorrでTEOS流量30sccm、H₂O流量120sccm、N₂流量400sccm、で、13.56MHz、300Wでパルス発振し、パルス条件は周波数100Hzデューティー30%(ON Time 3ms)として、5秒間堆積後、上記のH₂Oプラズマ処理を1分間ほどこし、さらに250℃及び400℃で熱処理した場合における膜の赤外吸収スペクトルである。H₂Oプラズマ処理で膜中の有機成分が減少し、殆んど無くなっていることが認められる。すなわち、H₂Oプラズマ処理が膜中の有機基除去に有効であること、特に堆積時間が短い場合にはプラズマ処理される単位膜厚が薄いために、改質効果が大きいことを示している。

次に、薄く膜を堆積させてH₂Oプラズマ処理をする単位プロセスを繰り返すこと(Repeat Process)を試みた。図25に、Repeat Processのシーケンスを示す。150℃、10Torr、13.56MHz、300W、パルス周波数100Hz、デューティー30%で堆積した膜に、同じ150℃で、1Torr、H₂O分圧100%、13.56MHz、100WのH₂Oプラズマ処理を行った。単位堆積時間を5～30秒の間で変化させ、各堆積毎にプラズマ処理を1分施し、全堆積時間が3分になるように成膜した。

その後、250℃と400℃で各5分間の減圧アニール（1 Torr, H₂ 0分圧100%）を行った。この条件で形成した膜のエッチングレートと収縮率を下記表に示す。なお、表中には、比較のため、無機SOG膜を450℃, N₂ 雰囲気中30分のアニール処理したもののデータも併せて示した。

膜条件	単位堆積 時間 (秒)	単位堆積 膜厚 (nm)	エッチング 速度 (nm/min)	収縮率 (%)
無機SOG			120	23.1
Repeat Process	5	23.3	140	4.2
	10	46.7	170	12.9
	15	70	210	25.3
	30	140	550	17.9
プラズマ処理なし、熱処理のみ（対照）			1300以上	51.4

Repeat Processでは単位堆積時間が短くなるほどエッチングレートが小さくなり膜質が向上している。単位堆積時間が5秒の膜では、無機SOGと同レベルのエッチングレートであり、膜表面から膜内部までほぼ同じレートでエッチングされる。また収縮率は、5秒の場合には400℃のアニール後で4.2%と、無機SOG（但し、450℃アニール、30分）に比べ1/5以下になっている。

図26に、図25の堆積とプラズマ処理とのRepeat Processで得た膜の断面写真を示す。成膜条件は、上記表の単位堆積時間5秒で形成したものと同一である。この膜は図24に示されるように無機化し、エッチング速度も無

機SOG膜と同レベルであり、膜の平坦化が実現されていることをよく示している。

本実施例では、 H_2O プラズマ処理条件を $150^\circ C$ 、1 Torr、 H_2O 分圧100%、13.56 MHz、100 Wとしたが、処理圧力は、0.1 Torr～1.5 Torrの間の適当な圧力を選ぶことができる。特に、同一チャンバー内で連続して堆積とプラズマ処理を行うRepeat Processを行うとき、プロセス的なスループット（処理時間）を考慮した場合、 H_2O プラズマ処理の処理圧力は、堆積圧力に合わせることを好ましい。その場合、本実施例では、 H_2O プラズマ処理圧力は1.0 Torrとなるが、1.0 Torrでも同様の効果が得られるのは明らかである。

また H_2O プラズマ処理において、 H_2O 分圧を100%としたが、 N_2 あるいはHe、Ar等の不活性ガスをキャリアガスとして適当に混合させることも当然考えられる。特に N_2 を H_2O ガスと同時に用いた場合には、このプラズマ処理により、有機基含有シリコン酸化物の薄膜の表面に薄くNを含む層が形成されることが一般的に考えられ、Repeat Processのように薄く膜を堆積しプラズマ処理を行う操作を繰り返すことにより、膜全体をシリコン酸化窒化膜(SiON)にすることも可能となることが推察できる。このような、SiON膜にすることにより、Nを含まないシリコン酸化膜に比べて、耐水性に優れた膜質にすることが可能となる。

また、 H_2O プラズマ処理においてRF（高周波）周波数を13.56 MHzとしたが、 H_2O プラズマの発生する条件であれば、他の周波数帯域でもかまわない。

本実施例では、13.56 MHz、100 Wのプラズマ条件を用いた。本実施例のRepeat Processの条件で、単位堆積時間を15秒とし、13.56 MHz、100 Wの H_2O プラズマ処理と13.56 MHz、300 Wの H_2O プラズマ処理を、他の条件はすべて同一として比較した。13.56 MHz、100 Wの H_2O プラズマ処理を行った膜の場合、上記表に示したエッチング速度と膜収縮率の結果が得られた。これに対して、13.56 MHz、300 Wの H_2O プラズマ処理を行った膜は、250℃と400℃のアニール処理時にクラックが発生した。これは、大きなRFパワー（大きな励起エネルギー）で H_2O プラズマ処理を行うと、膜表面のみが急速に改質され、膜内部の有機基が H_2O プラズマ処理で分解・除去される前に、緻密なシリコン酸化膜が膜表面に形成されてしまうためと推察できる。したがって、この場合は、単位堆積時間をもっと小さくする、つまり単位堆積膜厚をもっと小さくすることが必要となる。

また、 H_2O プラズマ処理条件を、150℃、10 Torr、 H_2O 分圧100%、13.56 MHz、300 Wに変更し、単位堆積時間を10秒として、本実施例と他の条件は同一としてRepeat Processを行った結果、上記表の単位堆積時間10秒の場合と同程度のエッチング速度と膜収縮率を得られている。このことは、処理圧力やRFパワー等

を適当に設定することにより、他の条件でも、同様の効果が十分に得られることを示している。

(第8の実施例)

次に、本発明においては、図27に示す如く平行平板型のRF放電を利用する成膜装置を用いてもよい。図中、51はウェハ、52はガス導入口、53は排気口、54はプラズマ領域である。また、図28に示す如くμ波ダウンフロー型のプラズマを利用する成膜装置を用いてもよい。図28中、61はガス導入部(H₂O, N₂等)、62はガス導入口(TEOS, N₂等)、63は石英部、64はμ波導波管、65はプラズマ領域、66はリング状石英シャワー、67はウェハ、68は排気口である。プラズマに晒される部分には、当然ウェハと同じ考え方で膜が形成される。また、ガスの流れによってはプラズマに晒されていない部分でも膜が形成される。

したがって、励起反応により形成される重合体の吸着を抑える意味で、これらのウェハ以外の部分も少なくとも室温以上に加熱することは非常に効果がある。特に、図27に示す成膜装置のような平行平板型CVD装置の場合、ウェハを設置する対向電極の温度(ウェハを設置する電極はウェハ温度をコントロールするため当然制御されている)が、ウェハ上の成長速度を一定に保つ上で非常に重要である。図28に示す成膜装置のように、対向電極が高周波電力の印加側である場合は、直接ヒーターで加熱制御するのが難しいため、媒体

を通した加熱制御が考えられる。

次に、本発明においては、図29に示すように、ロードロック室71を介する成膜（枚葉処理）装置72とアニール処理（バッチ処理）装置73を用い、このシリコン酸化物の薄膜を形成したウエハを同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内に保管し、一定枚数に達したところで、同一装置内の雰囲気及び圧力及び温度を制御したチャンバー内でアニール処理を行うようにしてもよい。図29中、74はウエハ保管部、75はウエハ支持部（キャリア）、76はゲート、77は排気口である。

次に、本発明においては、上記成膜方法を実現する平行平板型プラズマCVD装置を用いて高周波電力と低周波電力を同時に、連続的あるいはパルス的に電極に印加するようにして行ってもよく、この場合の高周波電力としては13.56MHzのRF電源を用い、低周波電力としては1MHz以下の低周波電源を用いればよい。高周波電力と低周波電力の電極への印加方法としては具体的には、図30Bに示すように、同一の電極に同時に印加する場合と、図30Aに示すように、対向する2つの電極に別々に同時に印加する場合がある。なお、図29に図28Bに示す合成ボックスの一例を示す。

産業上の利用分野

本発明によれば、SOG法により形成されるシリカガラス並みの平坦性を持ち、かつ耐プラズマ性等に優れた信頼性の高い絶縁膜が、所望の膜厚で得られ、半導体装置の層間絶縁

膜等に有用である。

請求の範囲

1. 下記の工程を含む、シリコン酸化膜の形成方法。

反応室内の基板上で、有機シラン又は有機シロキサンガスとH及びOH含有ガスとを含むガスを、励起させて気相中又は基板上で反応させることにより、基板上に有機基を含有するシラノール、シラノール重合体又はシロキサン結合重合体の薄膜を堆積させる工程と、その後、

該薄膜から有機基を除去してシリコン酸化膜を得る工程。

2. 前記有機シラン又は有機シロキサンガスが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクトメチルシクロテトラシロキサン、ジアセトキシジターシャリブトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、及びこれらの置換化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記H及びOH含有ガスが水蒸気又は過酸化水素である請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記熱処理前に前記薄膜が90重量%以下の範囲内の有機基を含む請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記熱処理前に前記薄膜が20～60重量%の範囲内の有機基を含む請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記熱処理前に前記薄膜が30重量%以下の範囲内の有機基を含む請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記励起をパルス的に行う請求の範囲第1項記載の方

法。

8. 前記励起時間が、前記有機シラン又は有機シロキサンガス又はその反応生成物が基板に到達するとき未だ有機基を含むことができる程度に短い請求の範囲第6項記載の方法。

9. 前記堆積工程を -50°C 以上 450°C 以下の温度で行う請求の範囲第1項記載の方法。

10. 前記有機基除去工程を 250°C 以上 850°C 以下の温度の熱処理で行う請求の範囲第1項記載の方法。

11. 前記堆積工程を室温から 250°C の温度で実施し、前記有機基除去工程を 250°C ～ 450°C の熱処理で行う請求の範囲第9項記載の方法。

12. 前記堆積工程と前記有機基除去工程とを真空を破ることなく連続処理で行う請求の範囲第1項記載の方法。

13. 前記熱処理と同時に又はその後連続して前記薄膜に対して紫外線照射を行う請求の範囲第11項記載の方法。

14. 前記有機シラン又は有機シロキサンガスの流量に対する前記H及びOH含有ガスの流量の比が、前記有機シラン又は有機シロキサンを前記H及びOH含有で完全に加水分解又は酸化するのに必要な化学量論的モル比の $1/10 \sim 50$ の範囲内である請求の範囲第1項記載の方法。

15. 前記有機基除去工程が、前記薄膜にプラズマ処理を施す工程である請求の範囲第1項記載の方法。

16. 前記プラズマ処理を室温から 450°C 以下の温度で行う請求の範囲第15項記載の方法。

17. 同一反応室内で前記堆積工程と前記プラズマ処理工

程とを交互に繰り返して行って、基板上に所望の膜厚を持つシリコン酸化膜を得る請求の範囲第16項記載の方法。

18. 前記プラズマ処理を酸素、水素又は水プラズマで行い、かつ基板温度100℃以上250℃以下とする請求の範囲第16項記載の方法。

19. 前記堆積及びプラズマ処理工程の後、250℃～450℃の温度で熱処理を行う請求の範囲第18項記載の方法。

20. 前記反応室内への前記有機シラン又は有機シロキサンガスの供給を間歇的に停止することにより、前記堆積工程と前記プラズマ処理とを交互に行う請求の範囲第17項記載の方法。

21. 前記励起をパルス的に行う請求の範囲第17項記載の方法。

22. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスと共にリン源、ボロン源及びヒ素源の少なくとも一種を導入して、堆積される前記薄膜中にリン、ボロン及びヒ素の少なくとも一種を含有させる請求の範囲第1項記載の方法。

23. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスと共に窒素含有ガスを導入して、前記薄膜中に窒素を含有させる請求の範囲第1項記載の方法。

24. 前記有機シラン又は有機シロキサンガス及び前記H及びOH含有ガスに更に酸素ガスを連続的又は間歇的に導入する請求の範囲第1項記載の方法。

25. 前記堆積を平行平板型プラズマCVD装置で行い、

圧力が5～15 Torr、温度が室温以上250℃まで、電極間距離が6～25 mm、ガス流量が100～18000 cm³/min、RF（放電）周波数が13.56 MHz、パルス周期は平行平板の電極間を反応ガスが通過する時間の100倍以下の時間、放電電力が100～500 W、かつ放電オン時間が

$$D \leq \frac{300}{P} \{140 - (140 / 310) T\} \quad (\text{式中、Dは、}$$

ガスがプラズマ領域に導入されてから基板に到達するまでの時間を100として放電オン時間の長さを％で表したもので100％を上限とし、PはRFパワー、Tは基板温度である)を満たす時間である請求の範囲第1項記載の方法。

26. 前記シリコン酸化膜が半導体装置の多層配線の層間絶縁膜である請求の範囲第1項記載の方法。

1 / 36

Fig. 1A

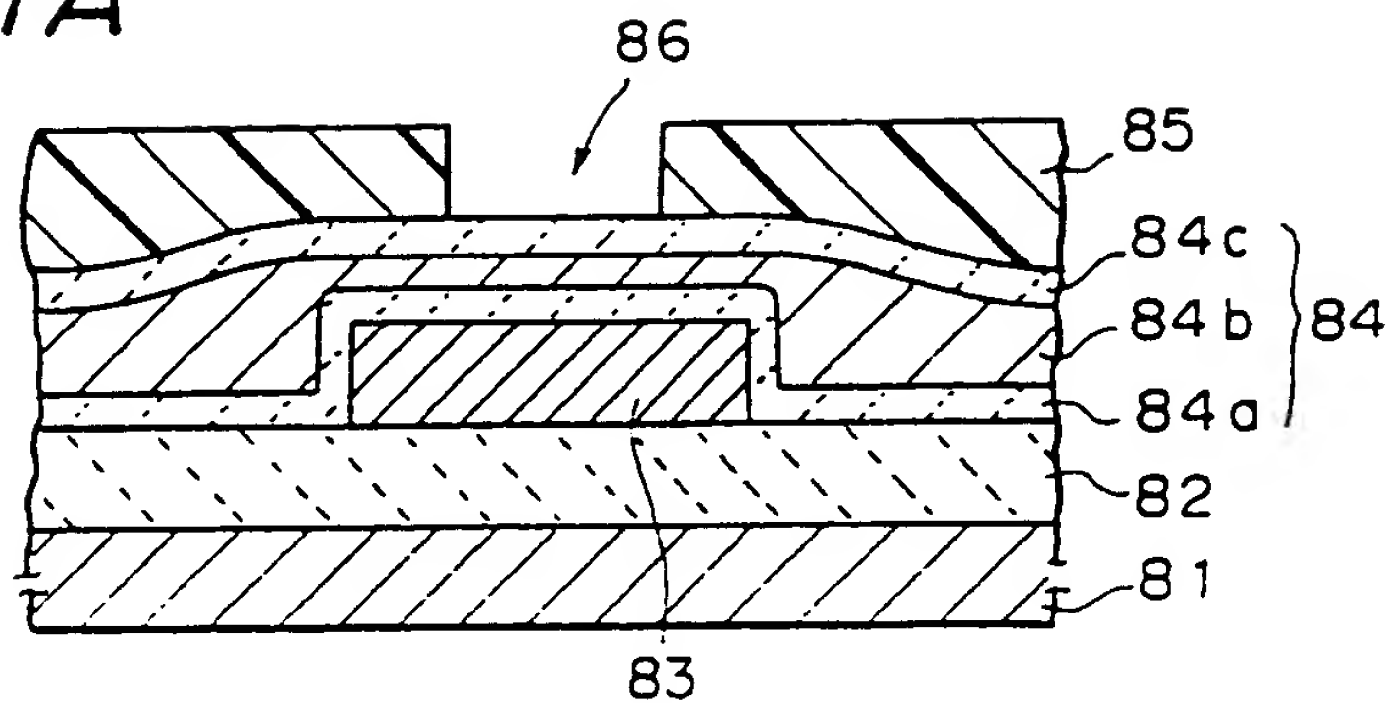


Fig. 1B

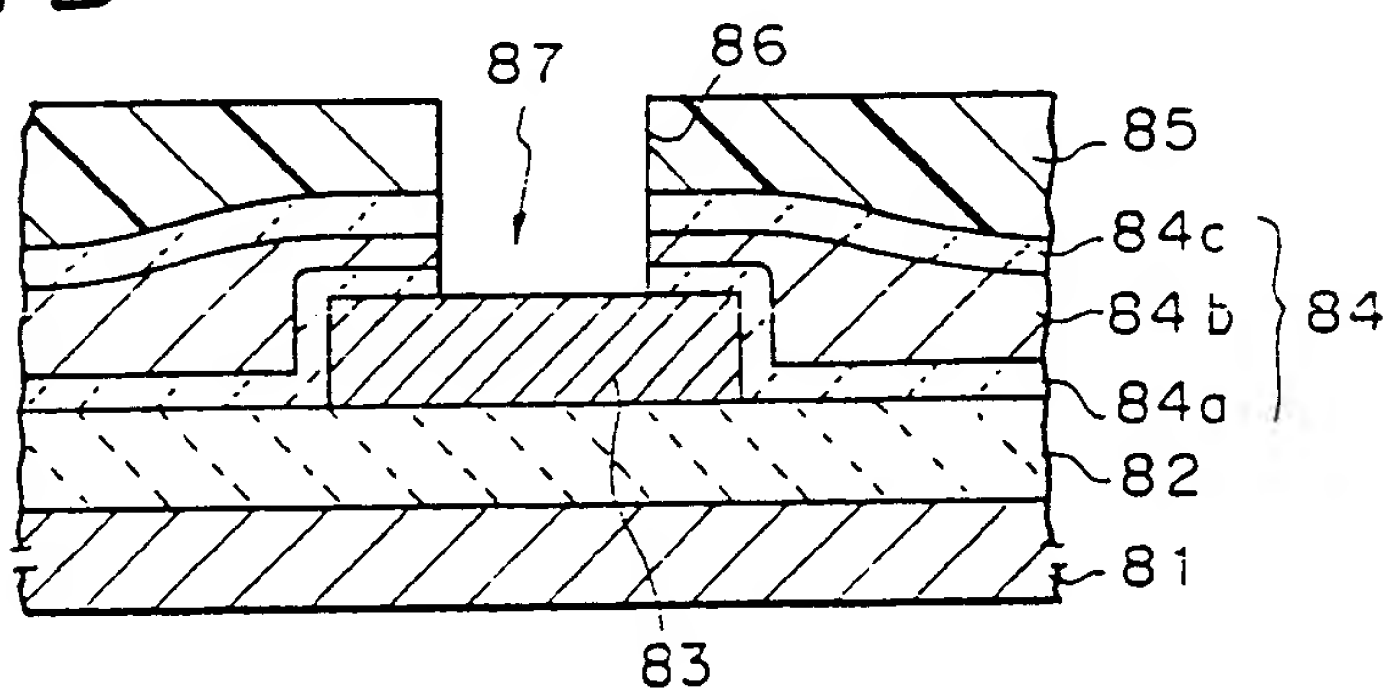
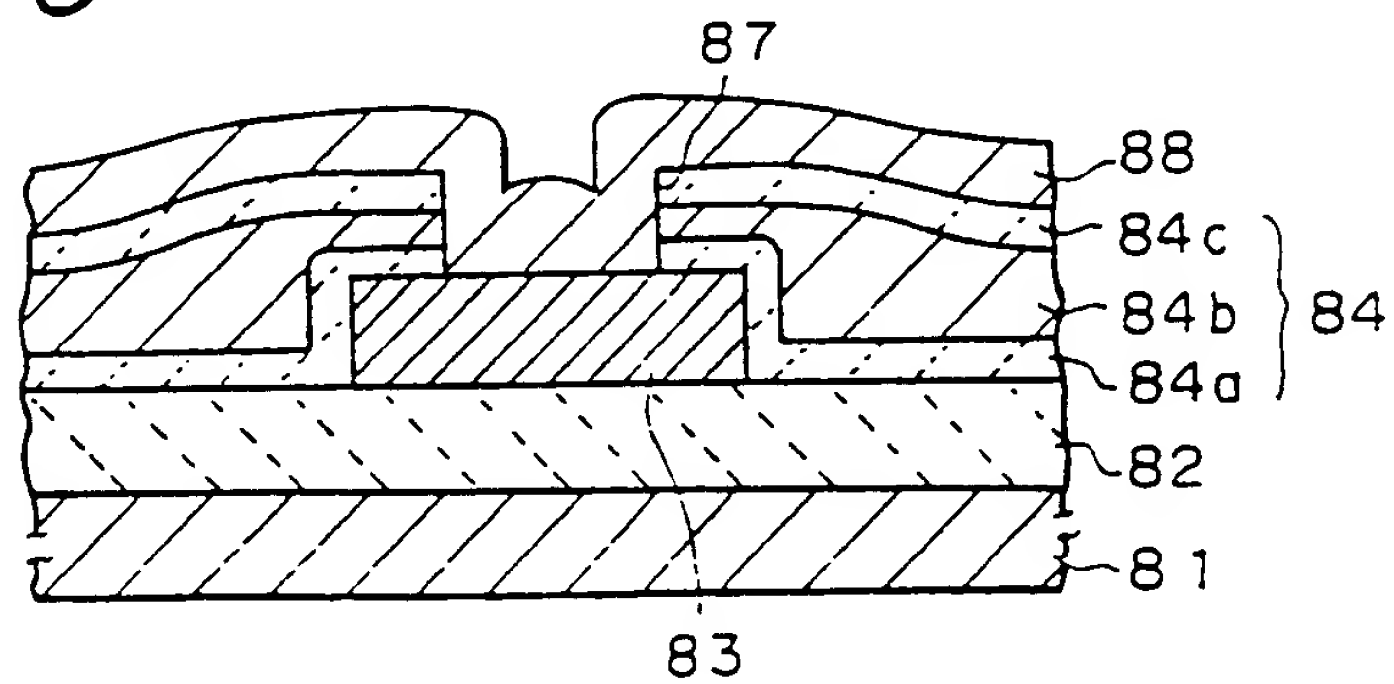


Fig. 1C



2 / 36

Fig. 2A

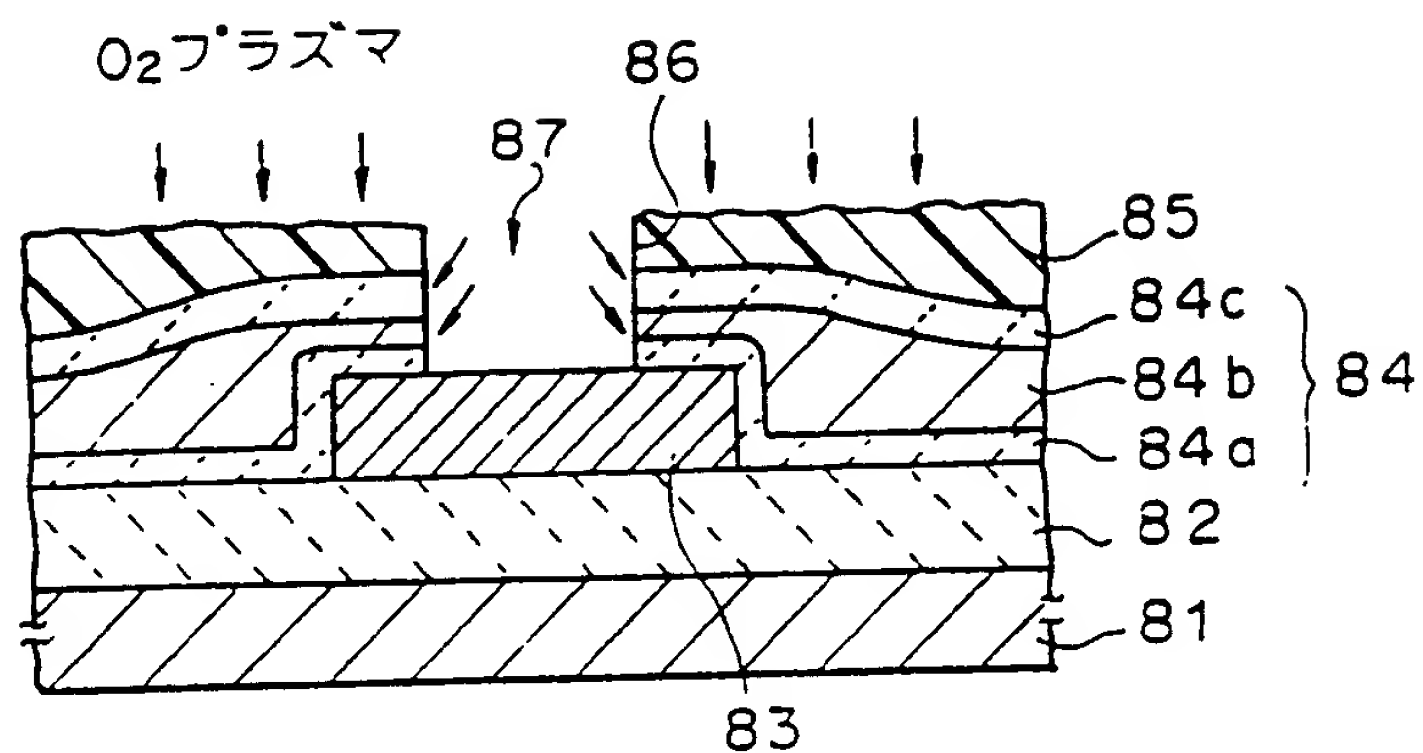
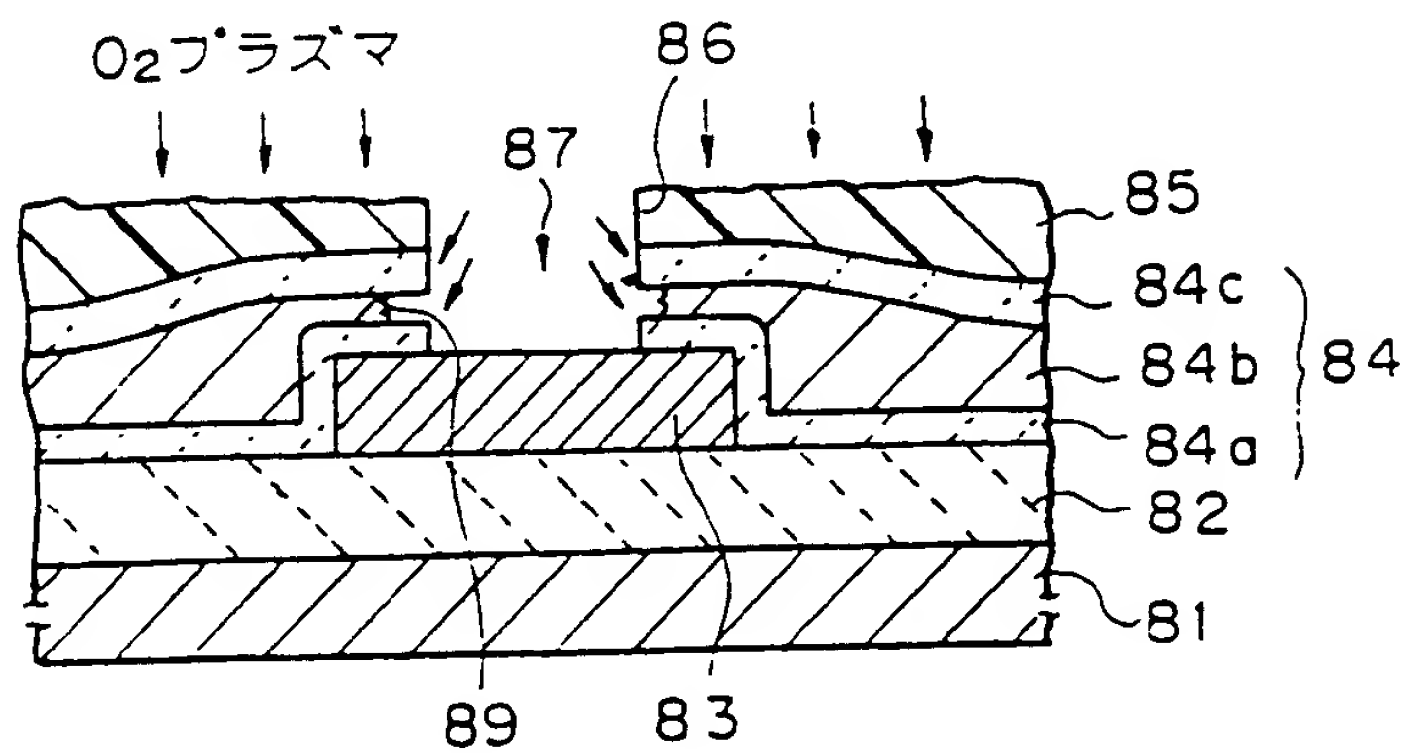


Fig. 2B



3/
36

Fig. 3A

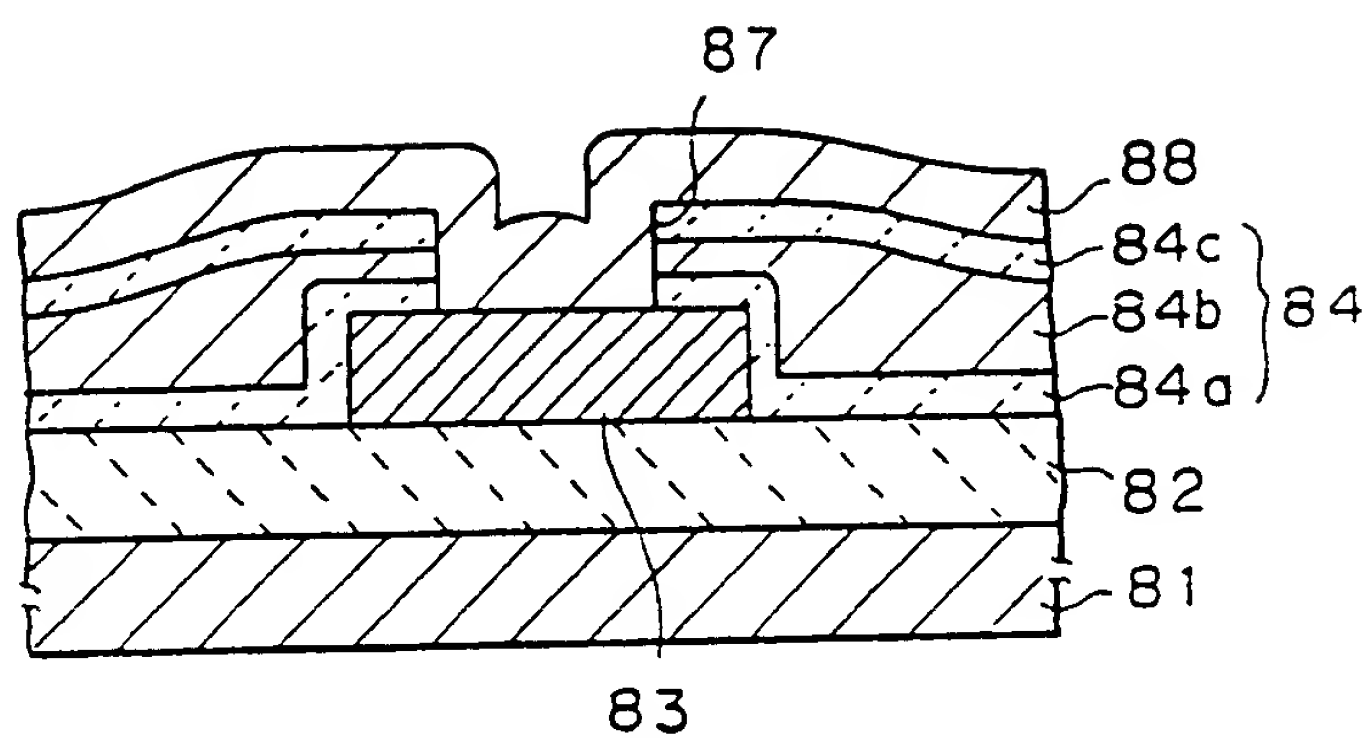
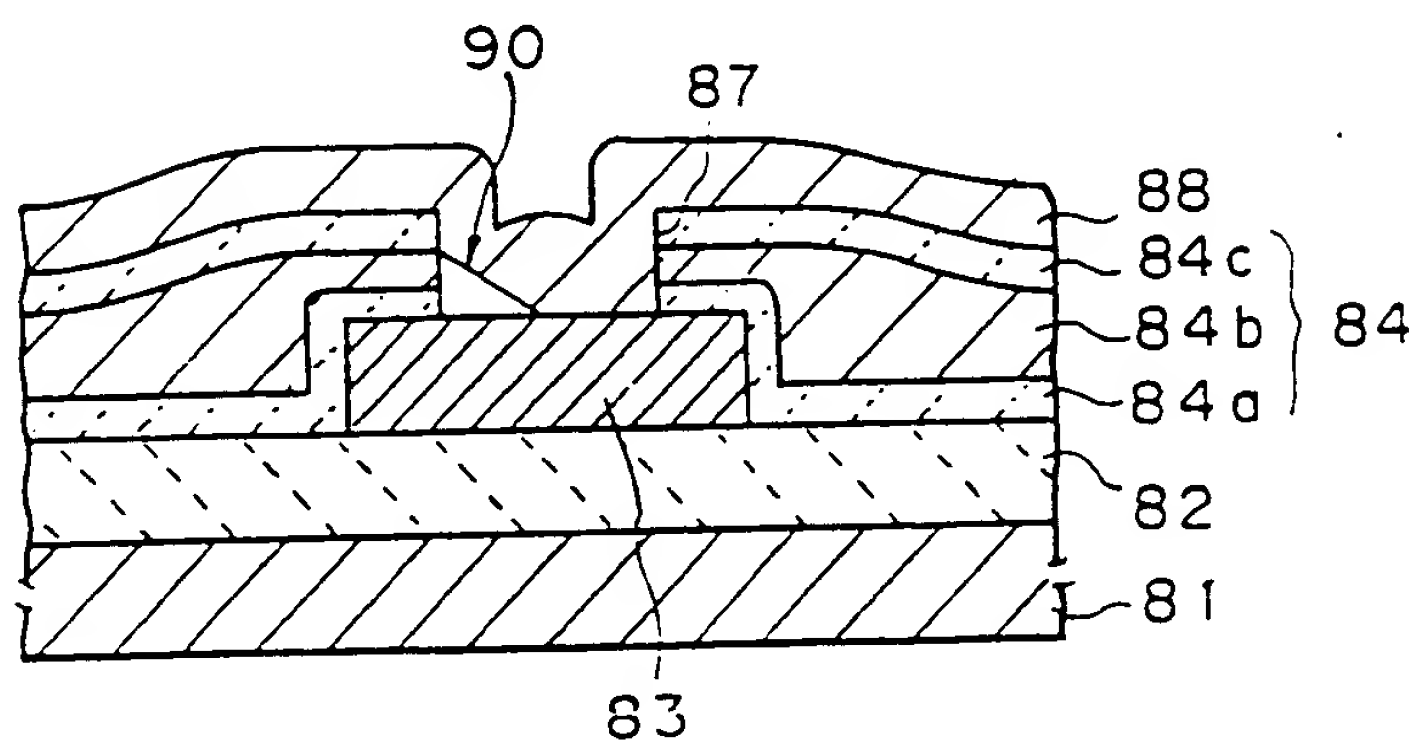
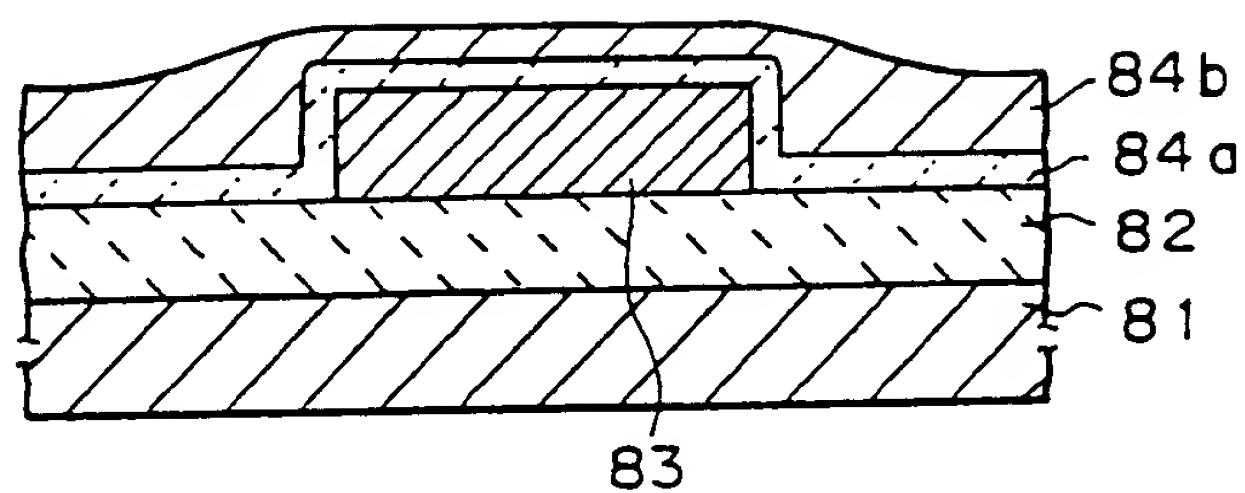
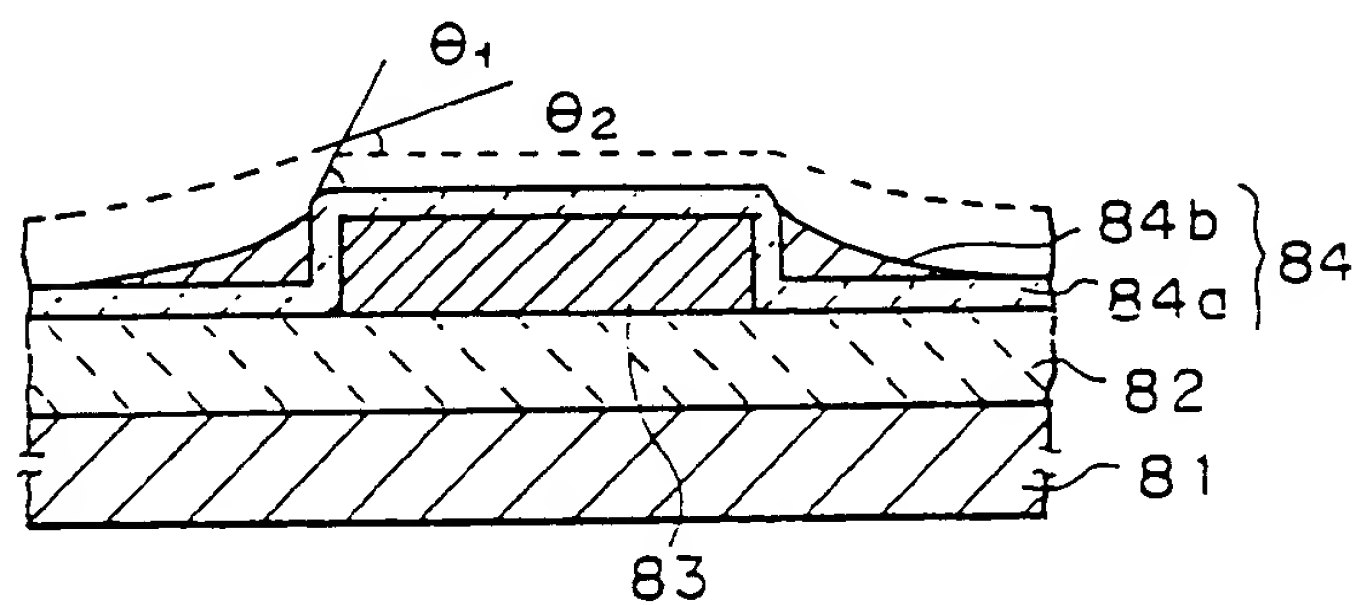
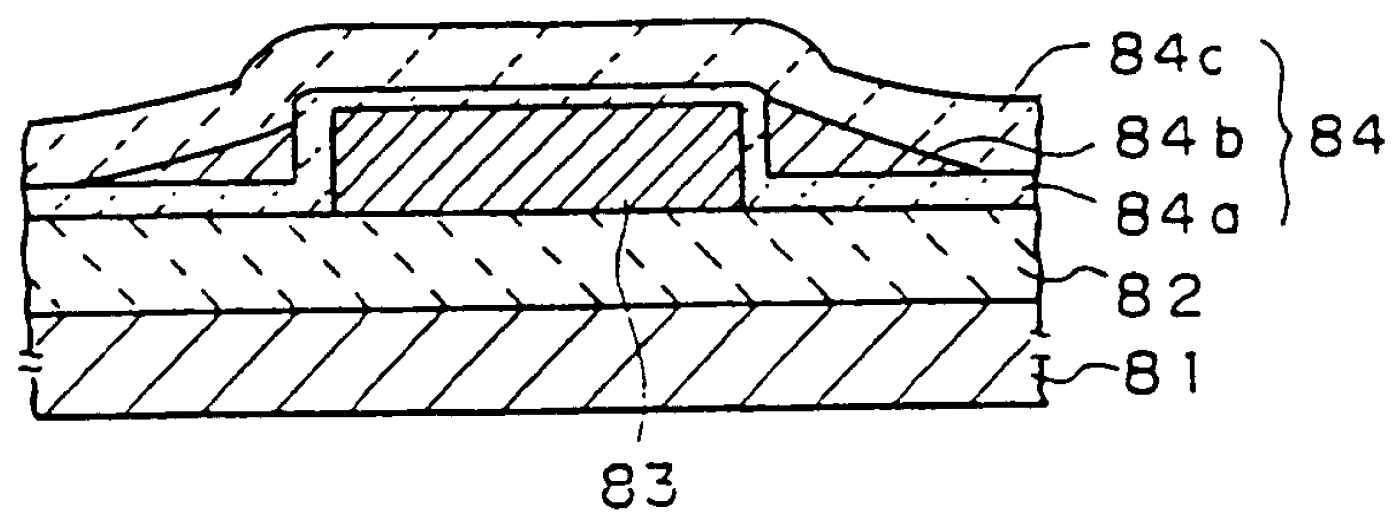
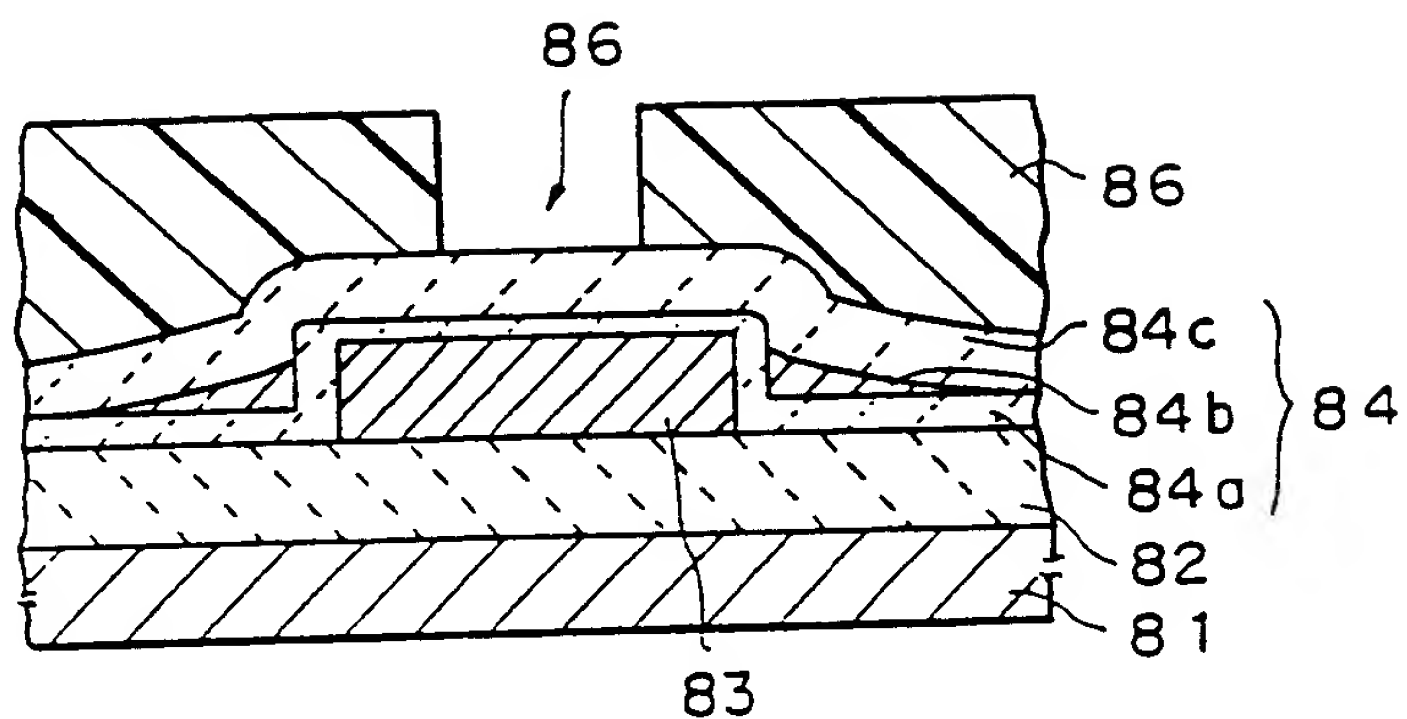
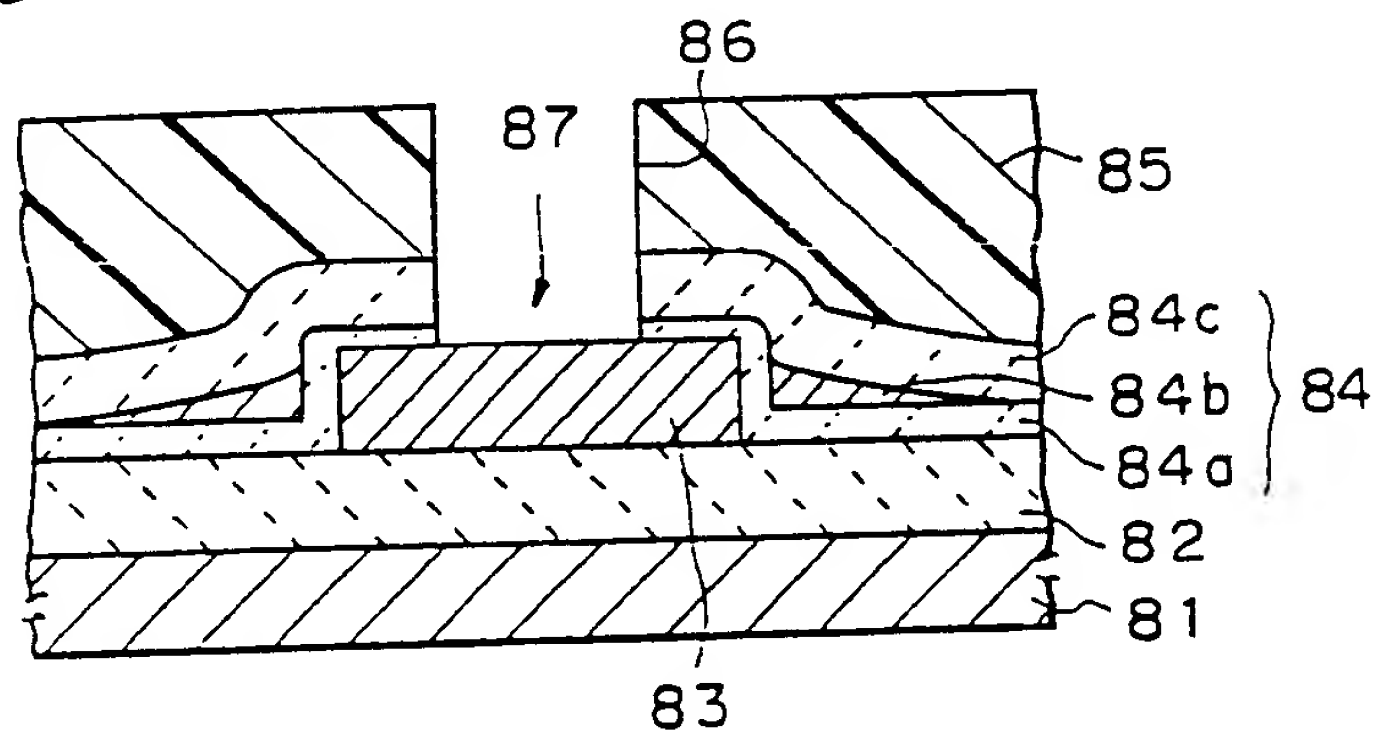
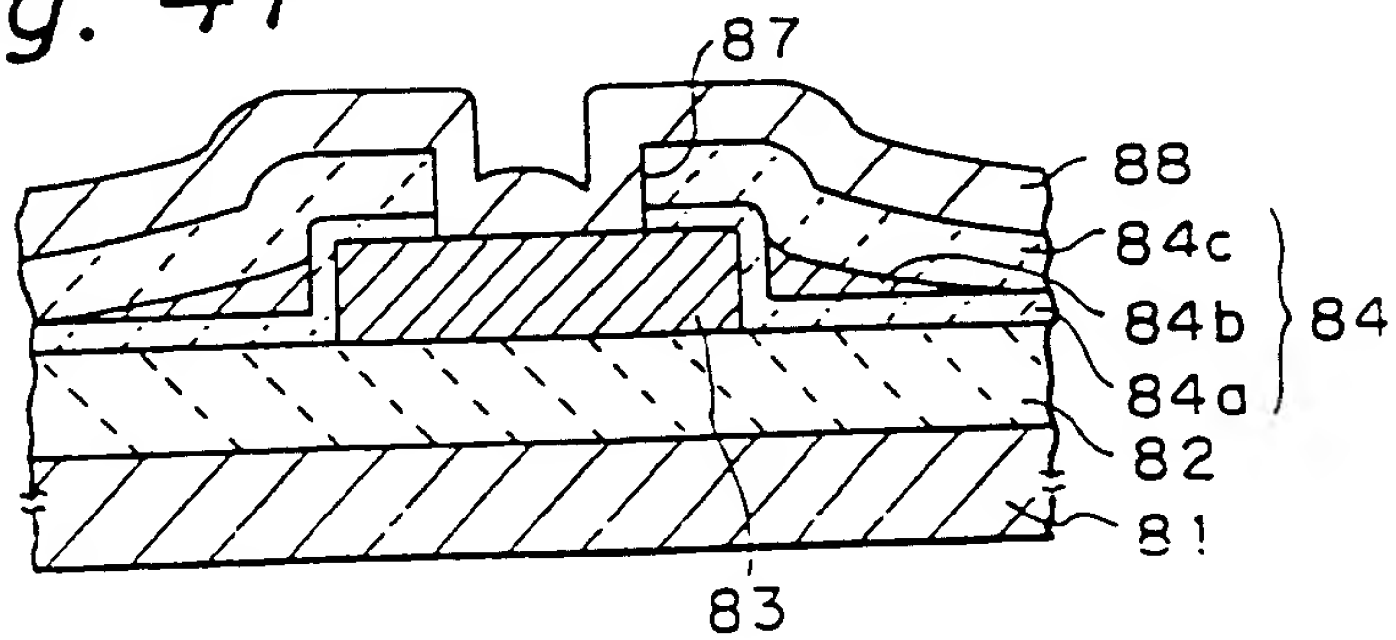


Fig. 3B



4/
36*Fig. 4A**Fig. 4B**Fig. 4C*

5/
36*Fig. 4D**Fig. 4E**Fig. 4F*

6/
36

Fig. 5B
本発明

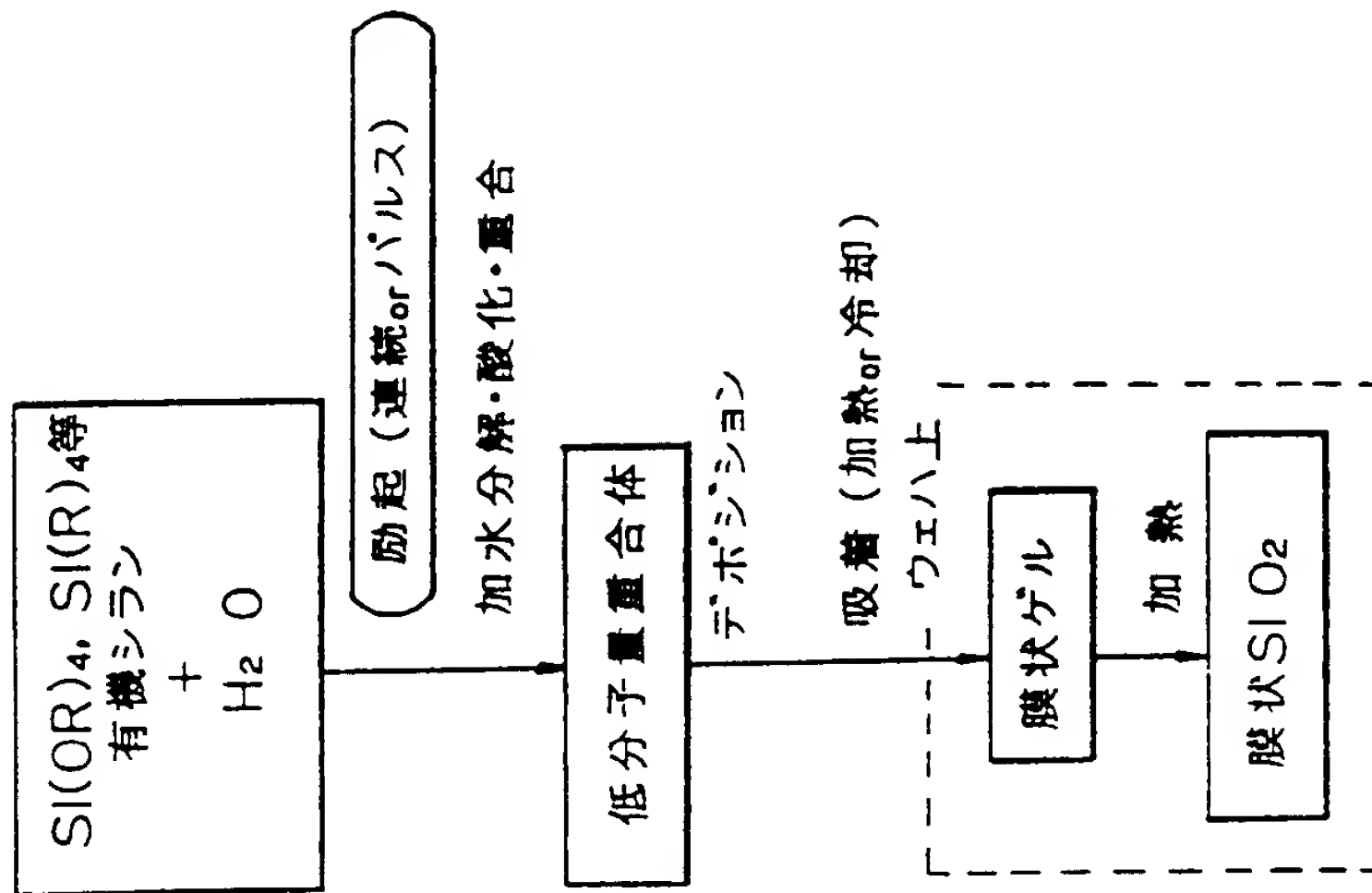
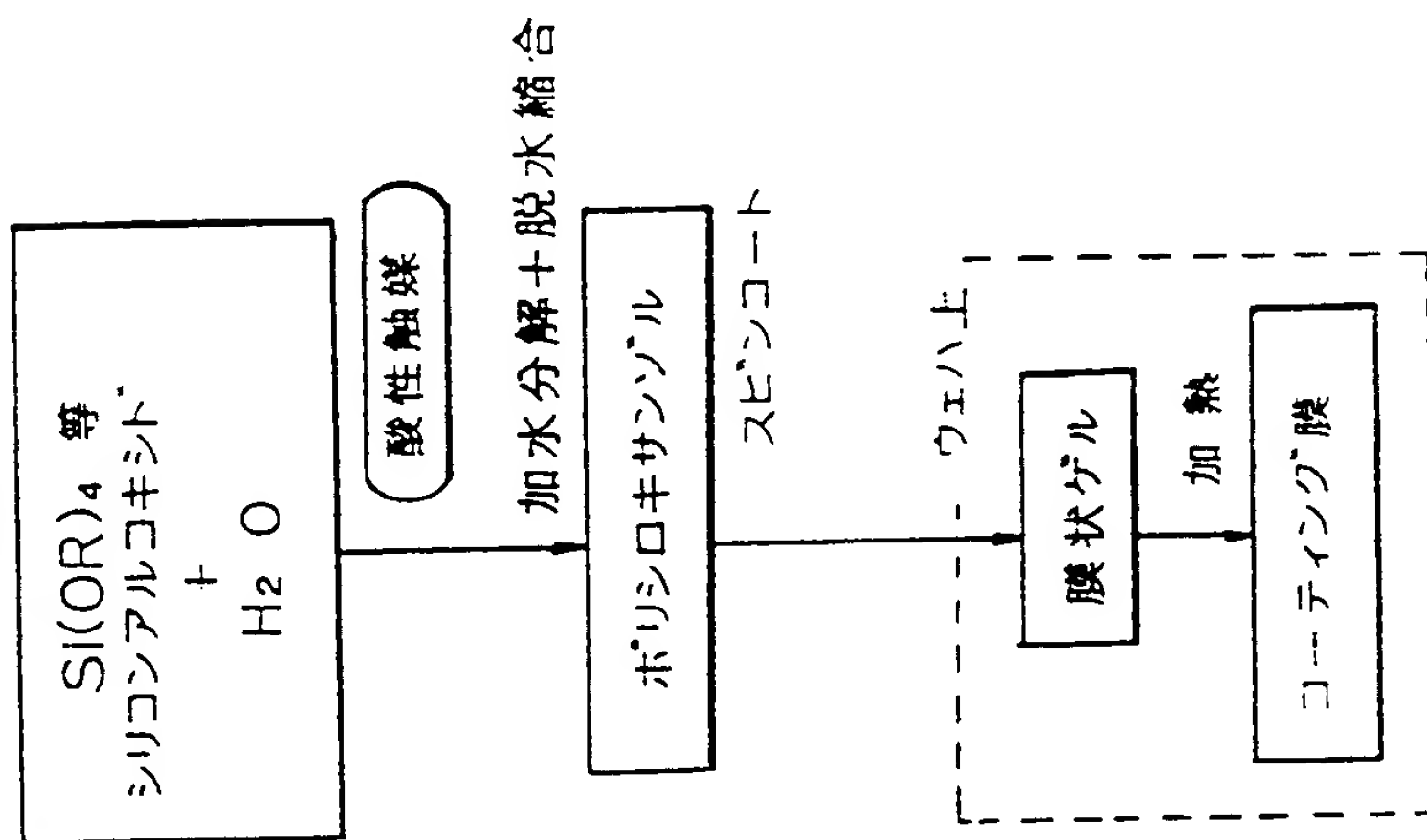
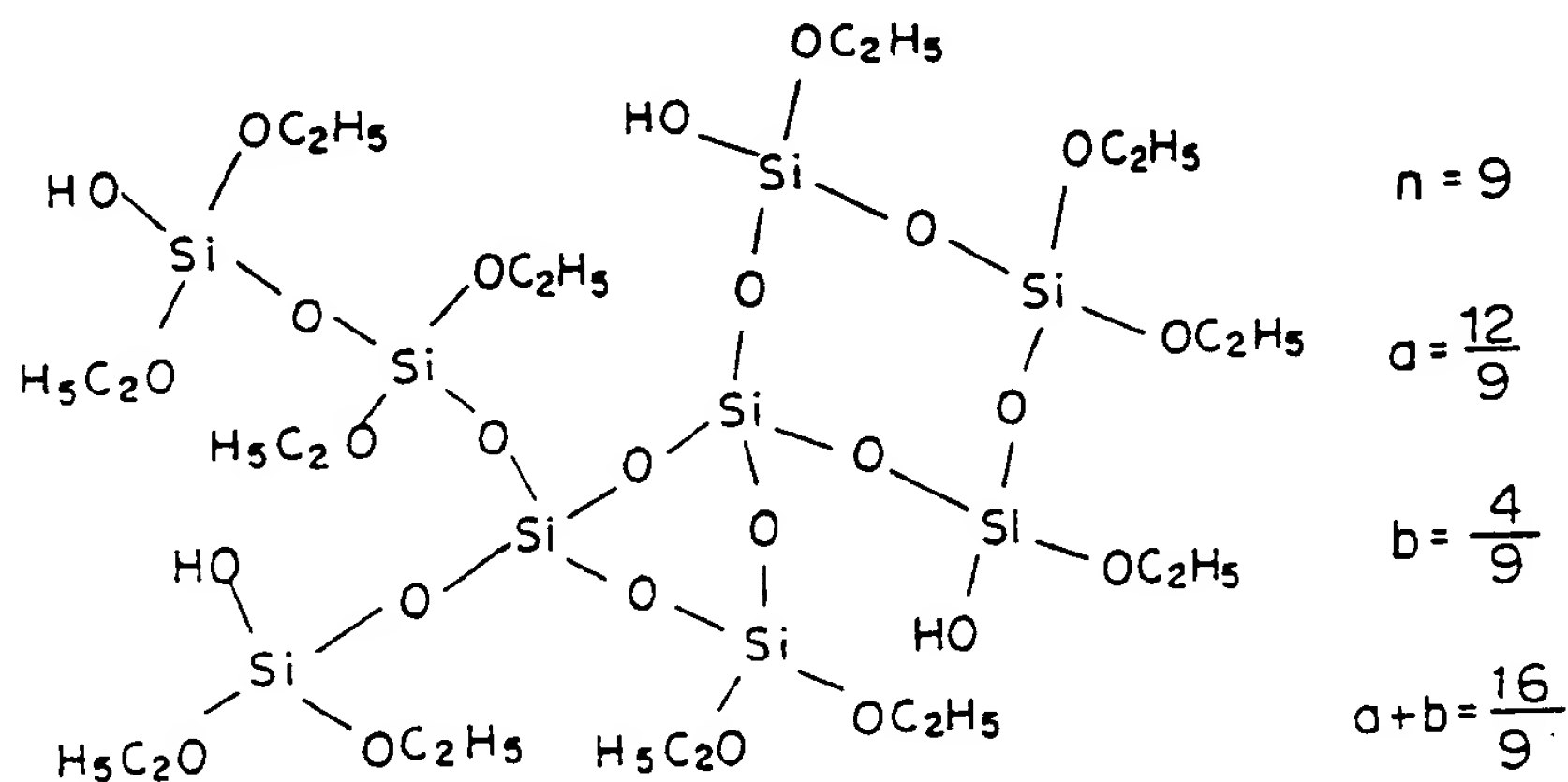
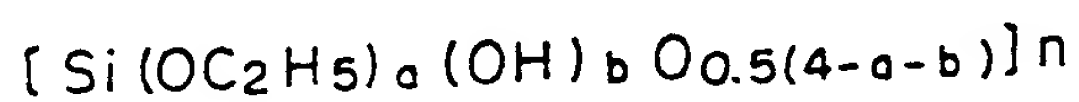
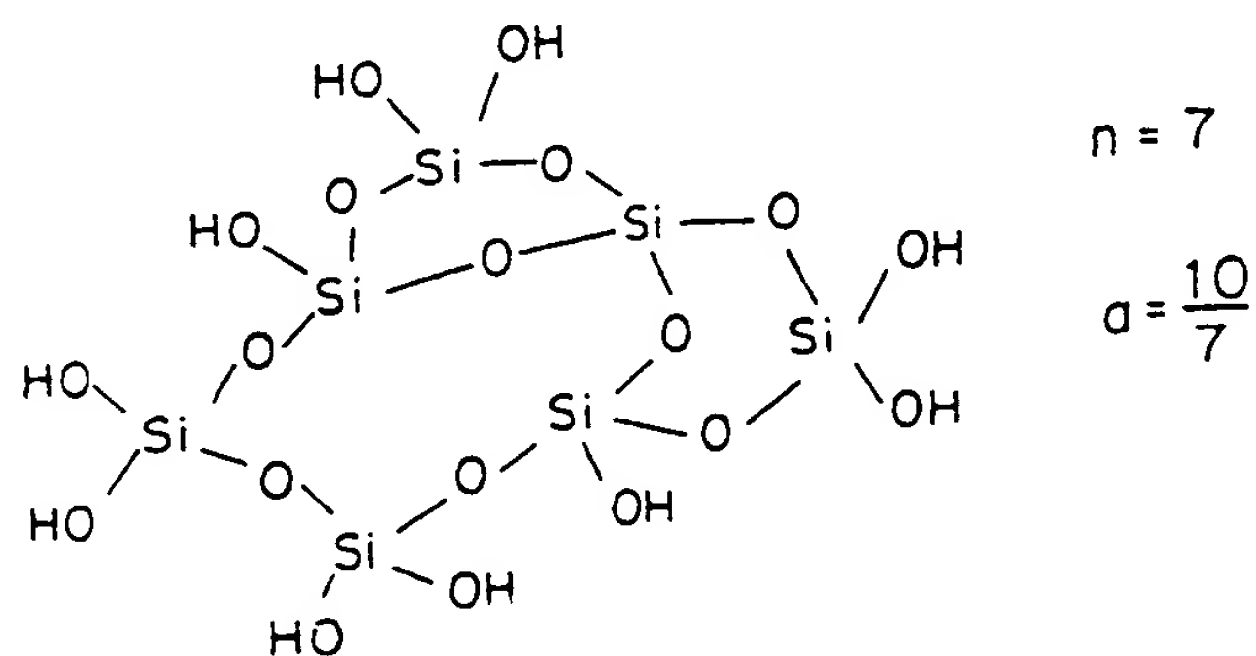
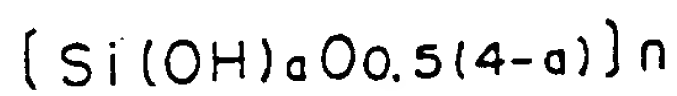


Fig. 5A
化学重合法
(SOG)

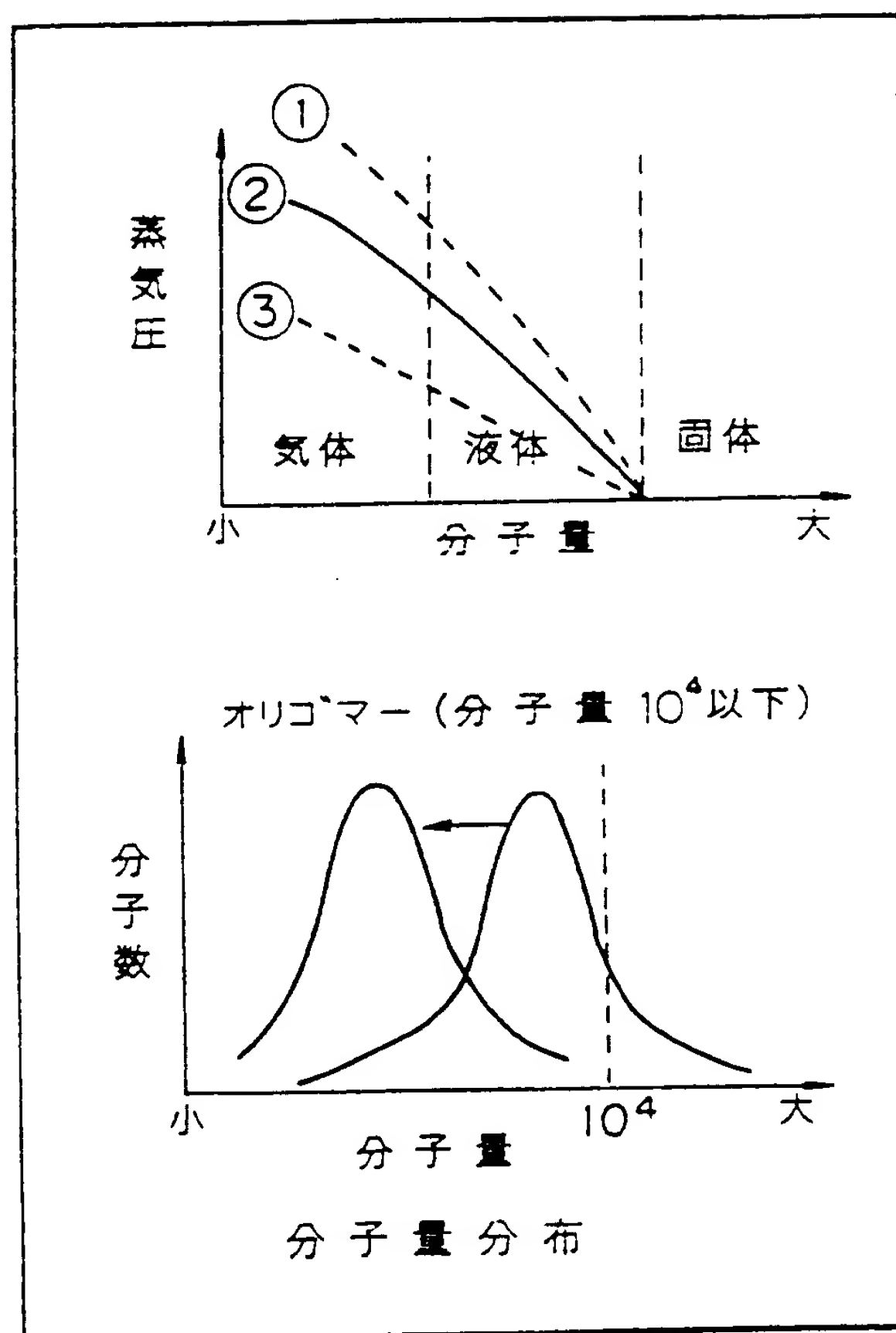


7/36

Fig. 6A*Fig. 6B*

8/36

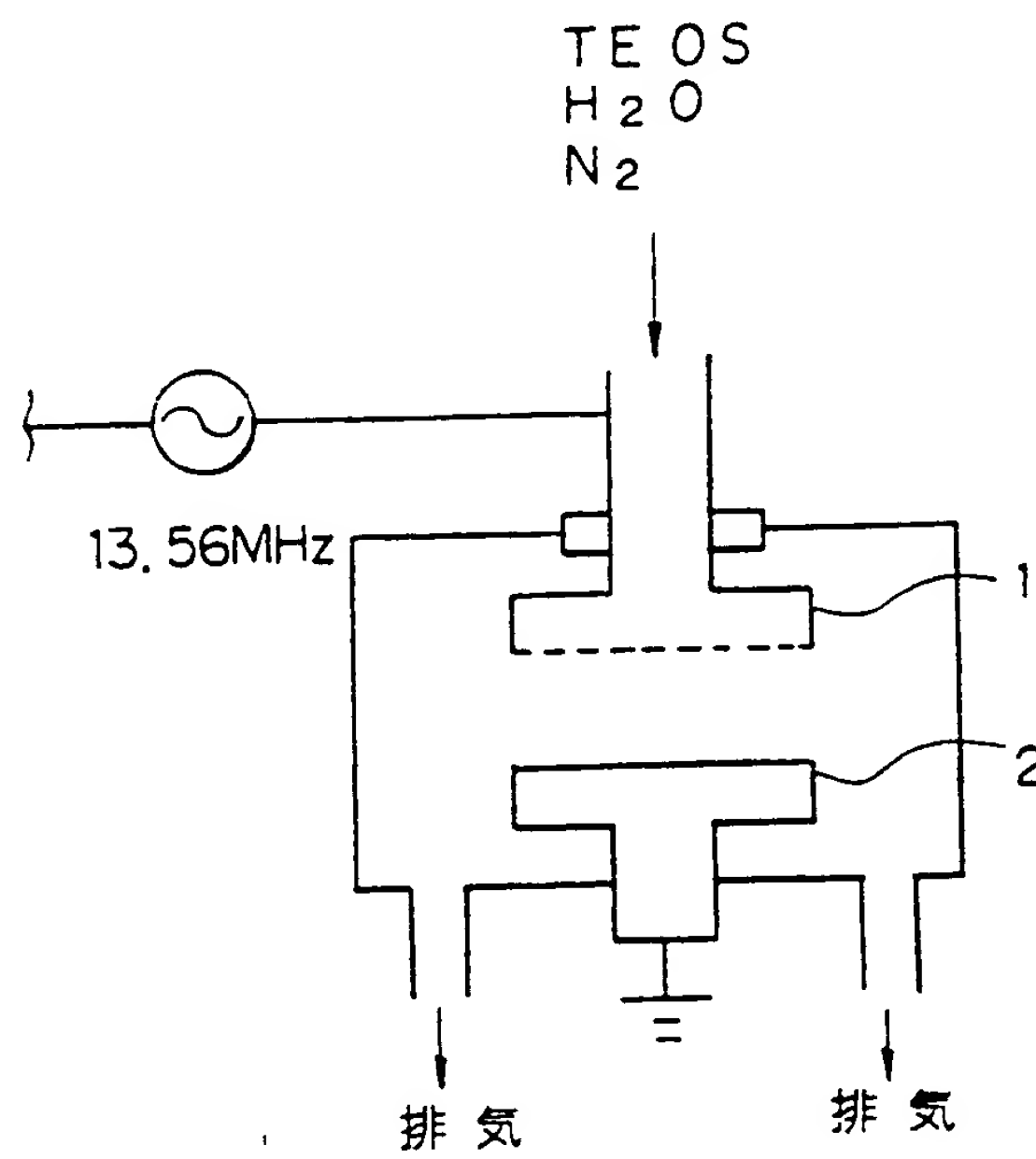
Fig. 7



※ ウエハ温度は ① > ② > ③ である。

9/36

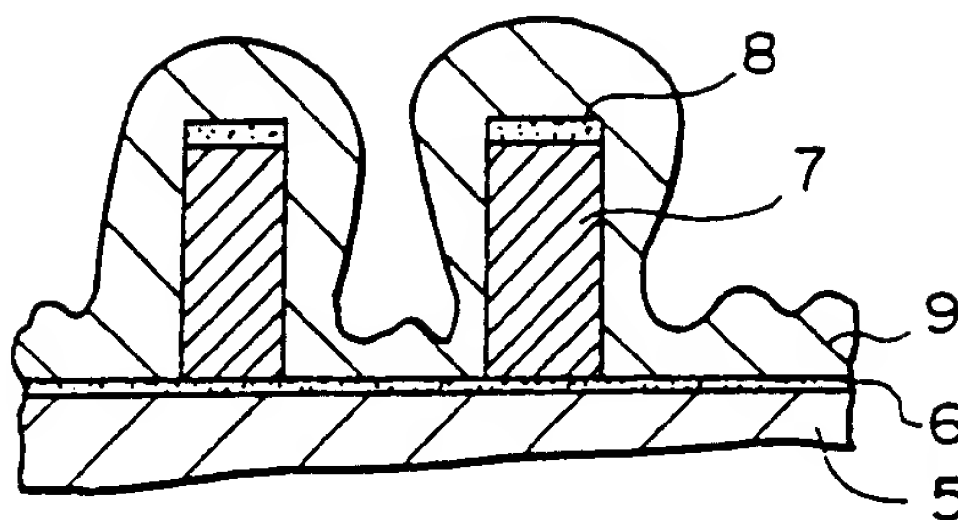
Fig. 8



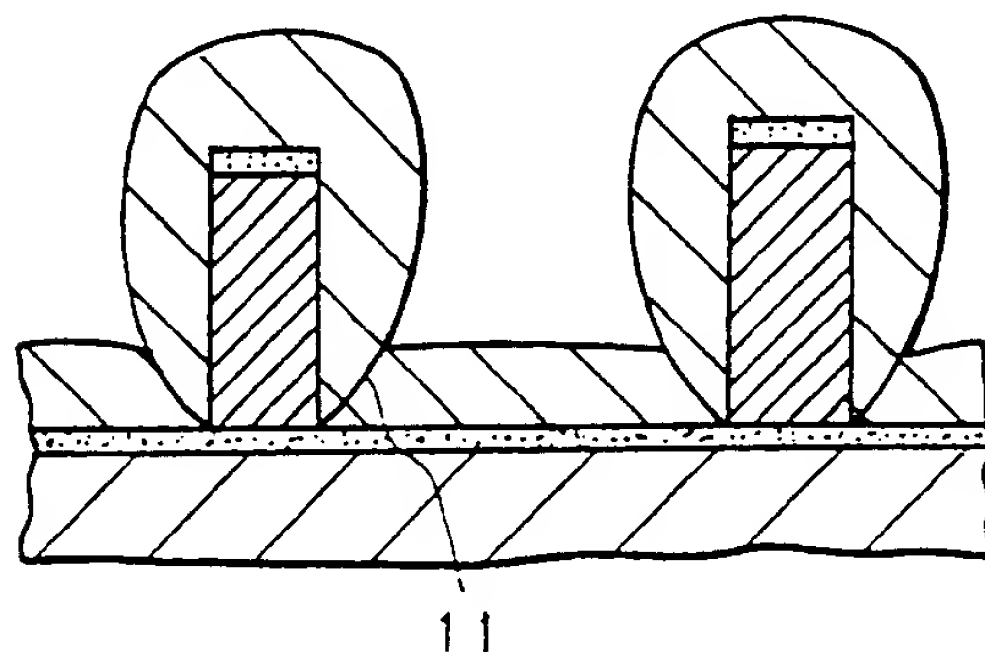
10/36

Fig. 9A

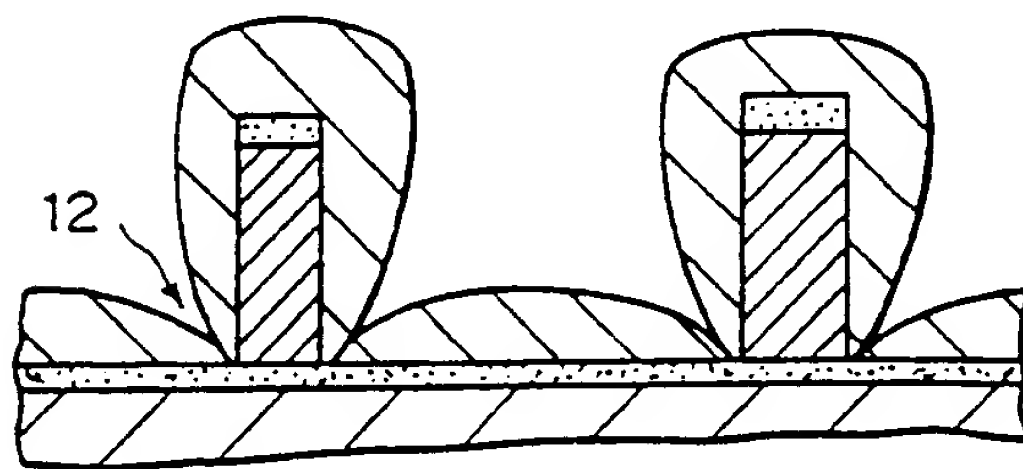
10 Torr

*Fig. 9B*

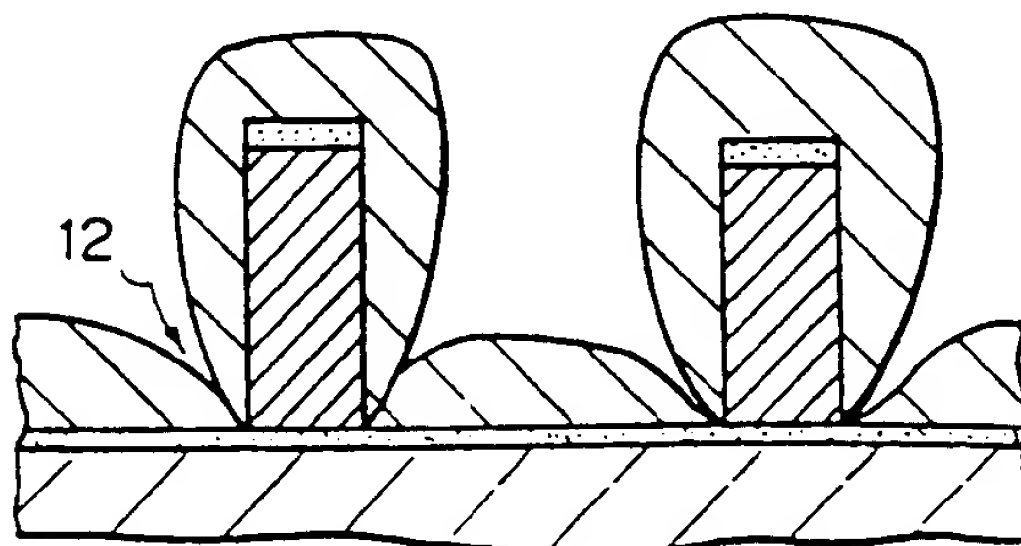
5 Torr

*Fig. 9C*

1 Torr

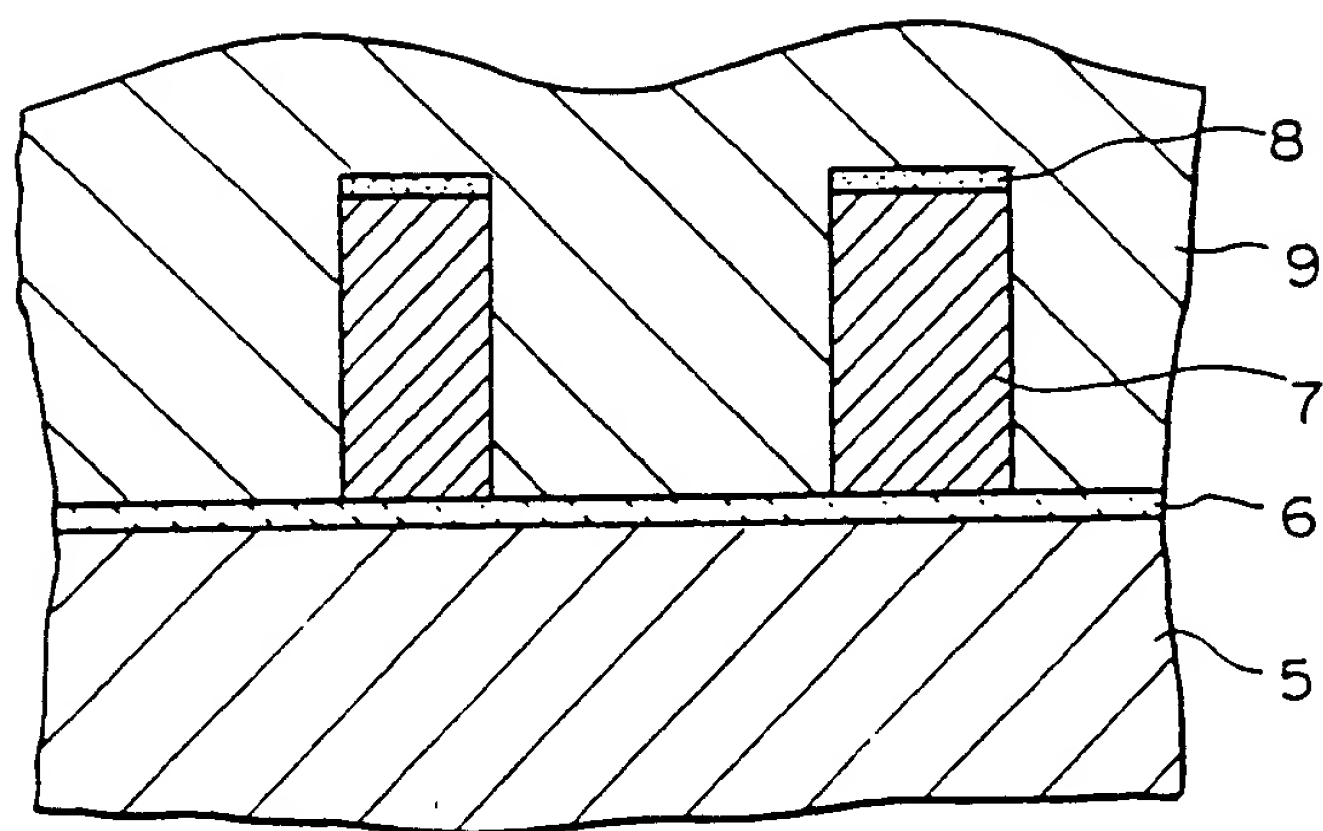
*Fig. 9D*

0.2 Torr



11/36

Fig. 10



12/
36

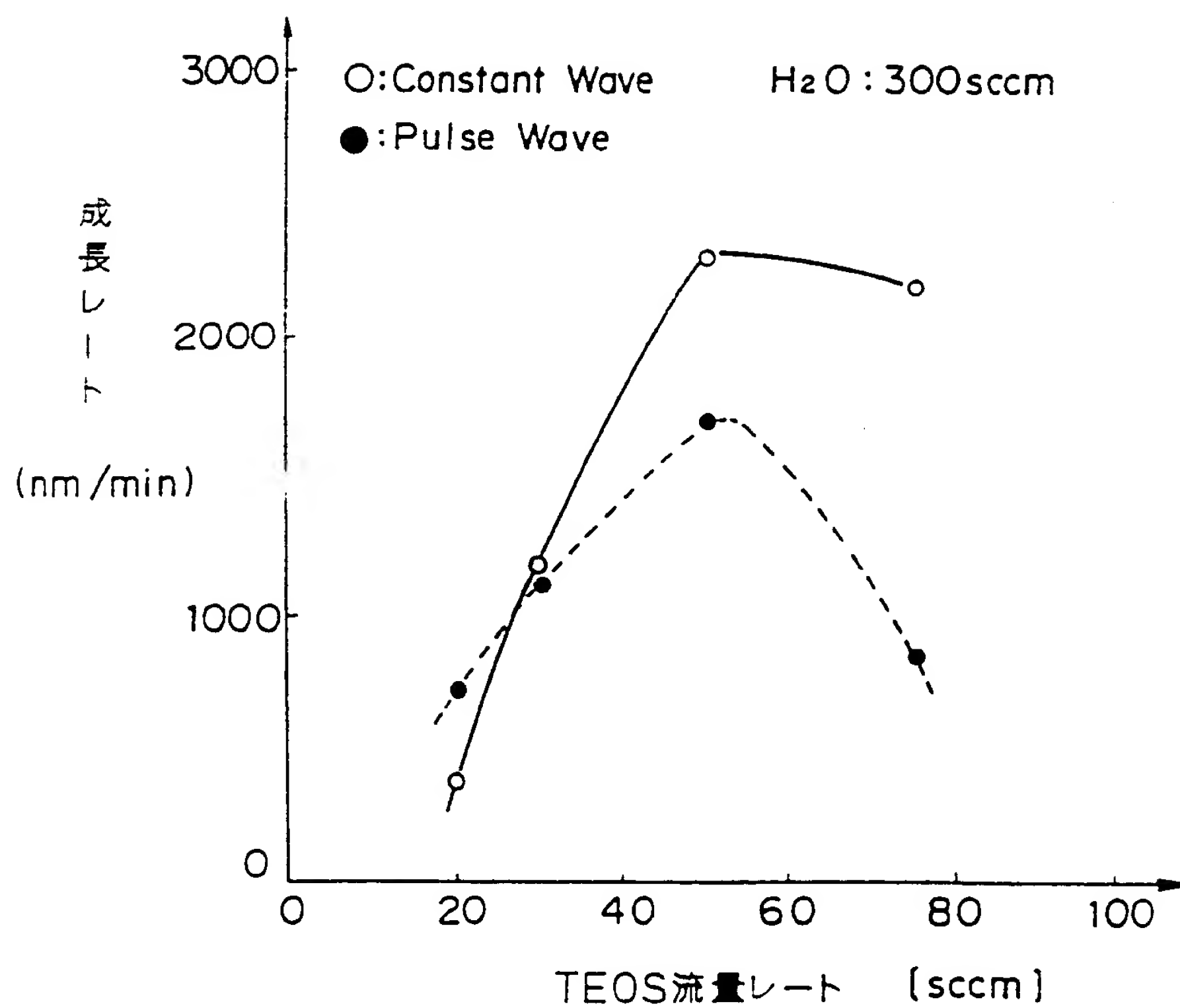
Fig. 11

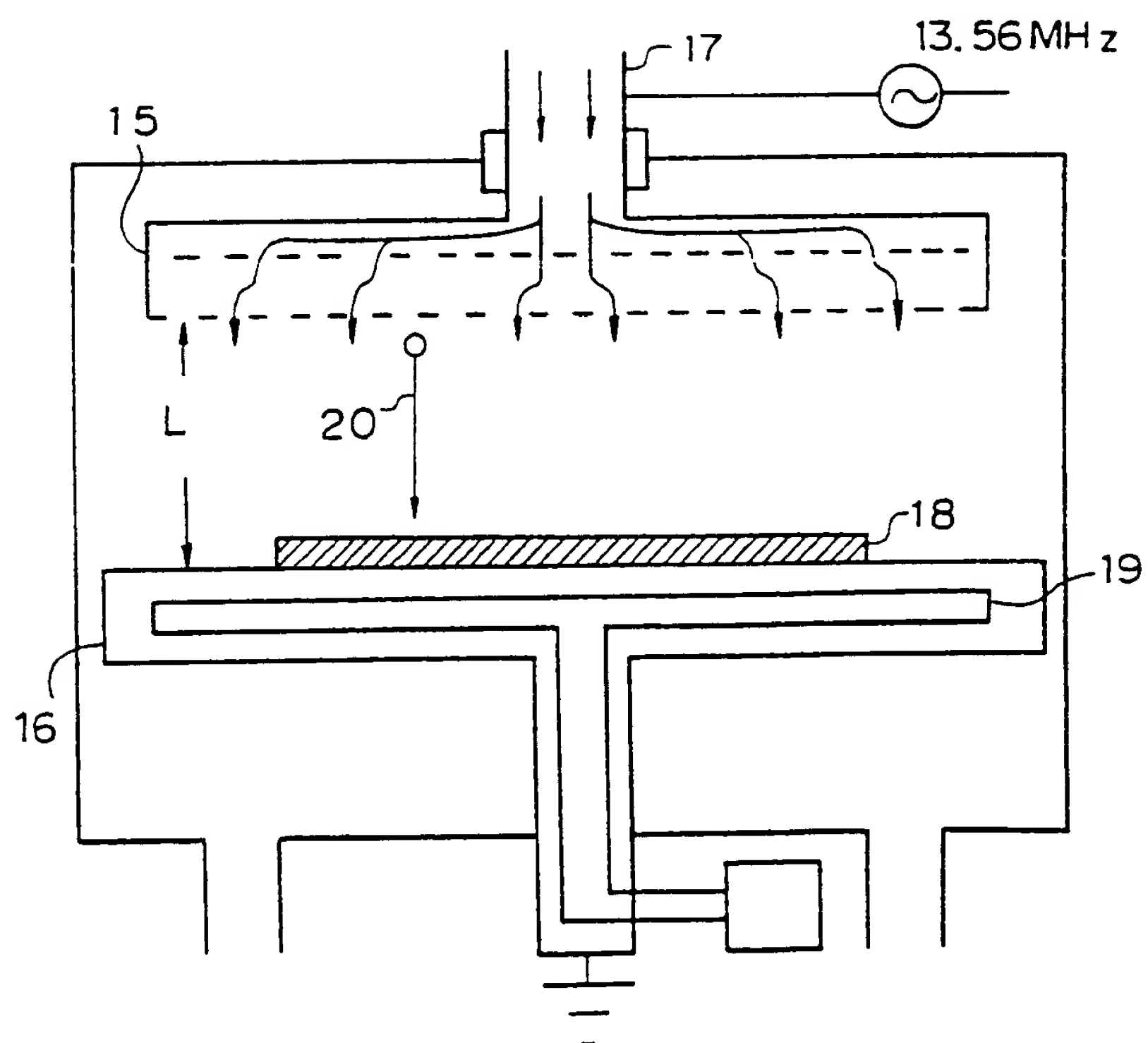
<プロセス条件>

堆積: 10 Torr RF: 13.56 MHz パルス: 13.35 msec (75 Hz) デューティ: 30 %
 RF Power: 300 W (Pulse: 300 W × 30 %)
 電極間隔: 10 mm Total流量: 375 sccm

温度 RF 流量・流量比	R. T. (37°C)	
	Cnsiant Wave	Pulse Wave (duty: 30%)
TEOS/H ₂ O = 20 sccm / 300 sccm (1:15)	G. R. : 約 4000 Å / min 屈折率 : 1.365 コメント : 固相デポ 白濁大	G. R. : 約 7000 Å / min 屈折率 : 1.444 コメント : 固相デポ 白濁無し
TEOS/H ₂ O = 30 sccm / 300 sccm (1:10)	G. R. : 約 12000 Å / min 屈折率 : 1.409 コメント : 固相デポ 白濁中	G. R. : 約 11000 Å / min 屈折率 : 1.400 コメント : 液相デポ 白濁無し
TEOS/H ₂ O = 50 sccm / 300 sccm (1:6)	G. R. : 約 23000 Å / min 屈折率 : 1.442 コメント : 液相デポ	G. R. : 約 17000 Å / min 屈折率 : 1.498 コメント : 液相デポ
TEOS/H ₂ O = 75 sccm / 300 sccm (1:4)	G. R. : 約 22000 Å / min 屈折率 : 1.432 コメント : 液相デポ	G. R. : 約 8500 Å / min 屈折率 : 1.444 コメント : 液相デポ
TEOS/H ₂ O * = 30 sccm / 300 sccm (1:2)	: 液相デポ	: 液相デポ

* プロセス条件は他と異なる

$\frac{13}{36}$ *Fig. 12*

14/
36*Fig. 13*

15/
36

Fig. 14A

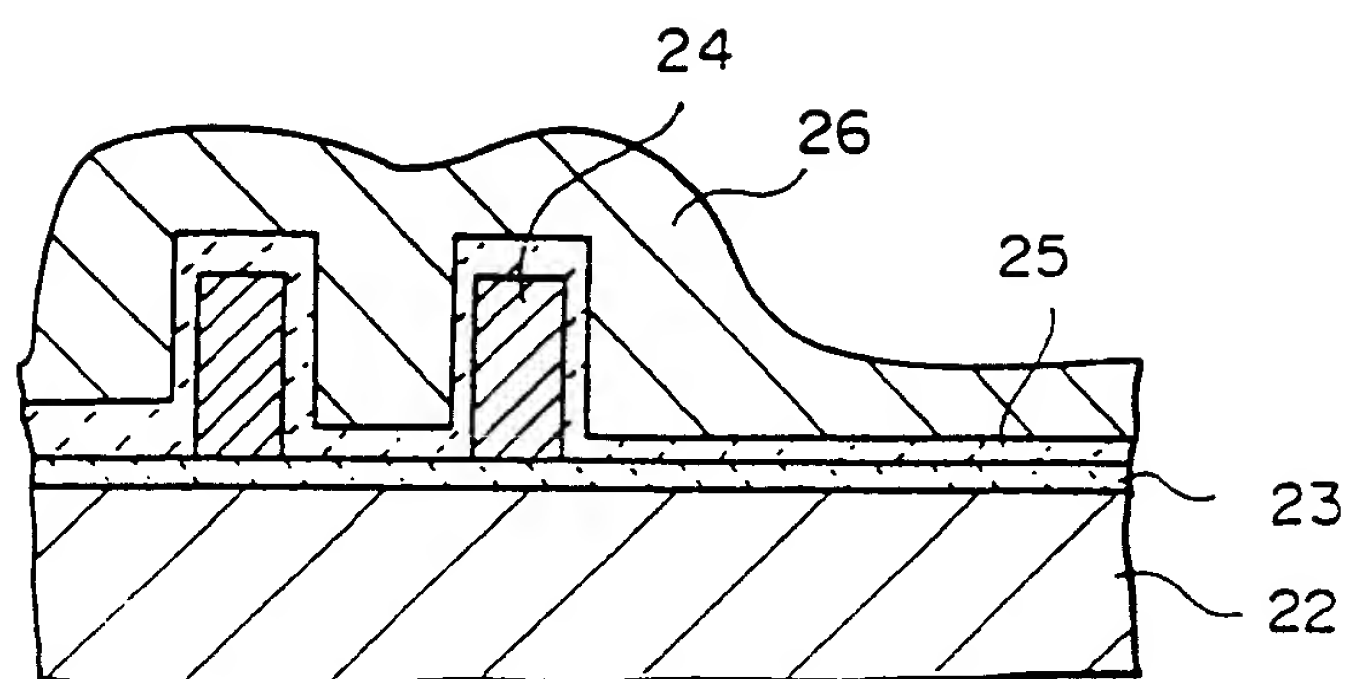
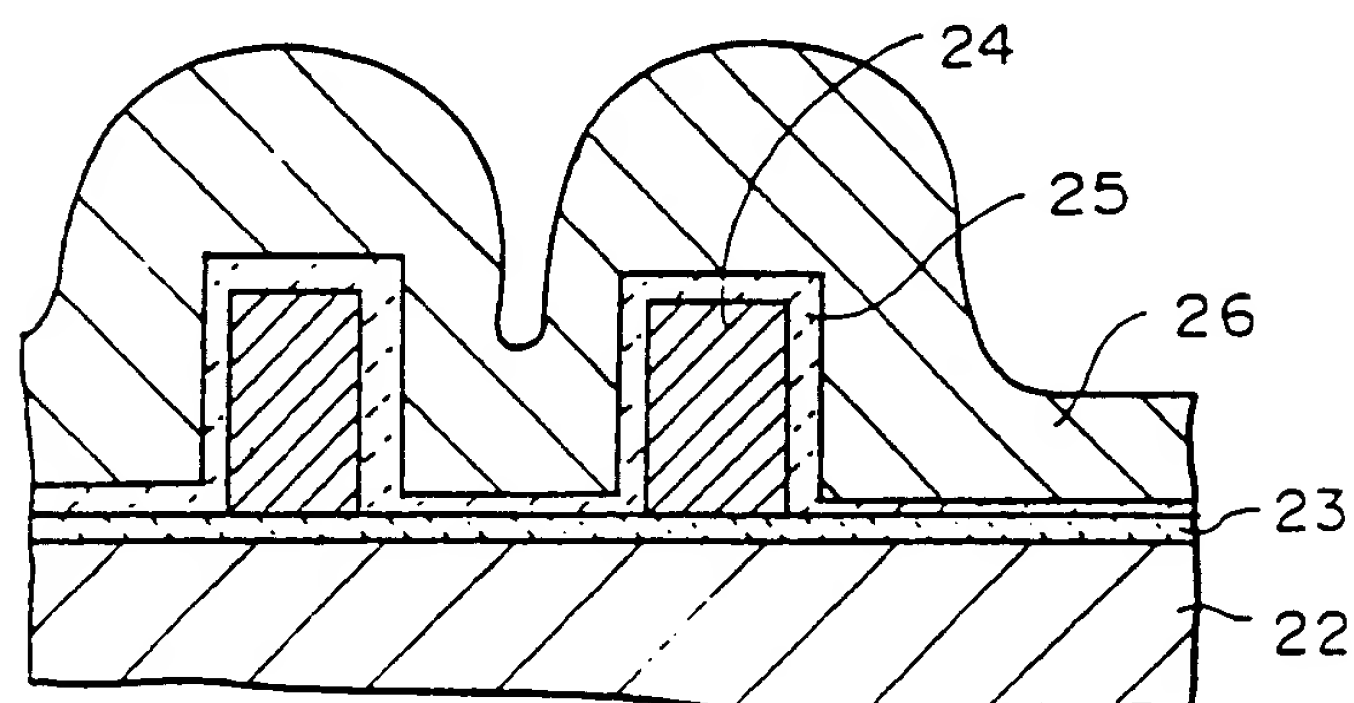
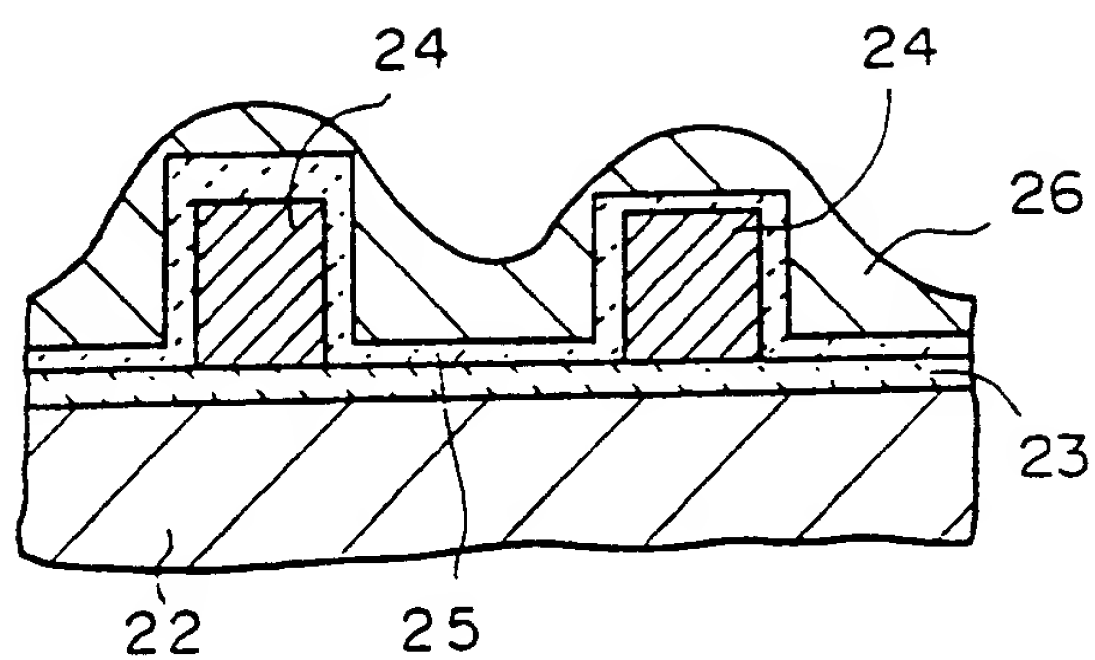
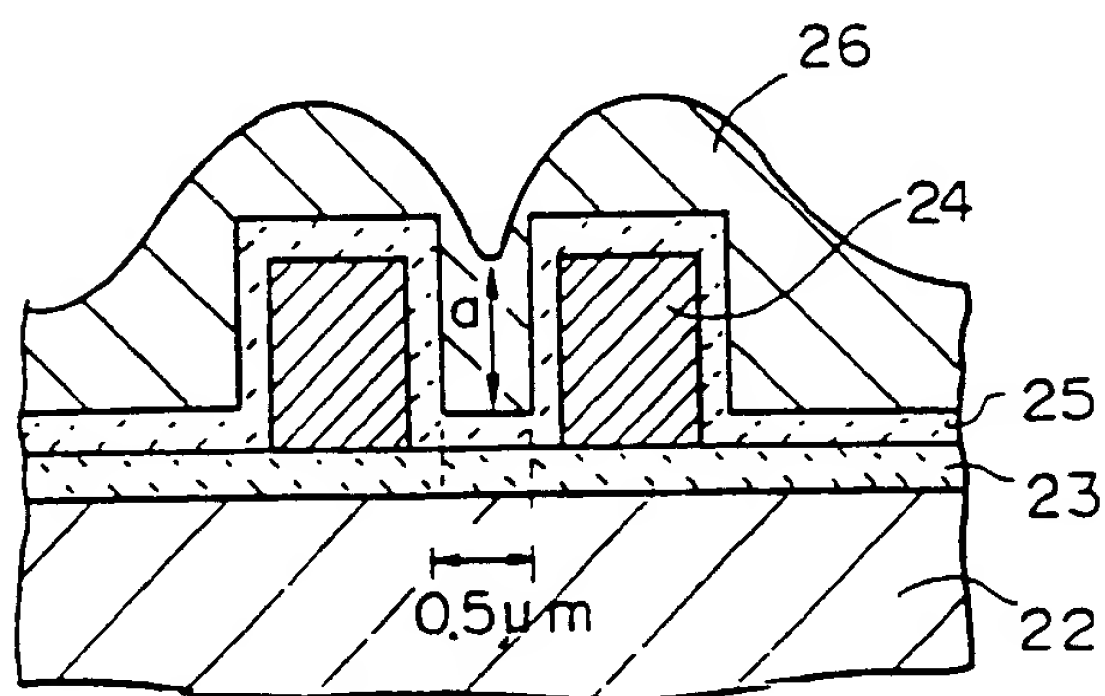
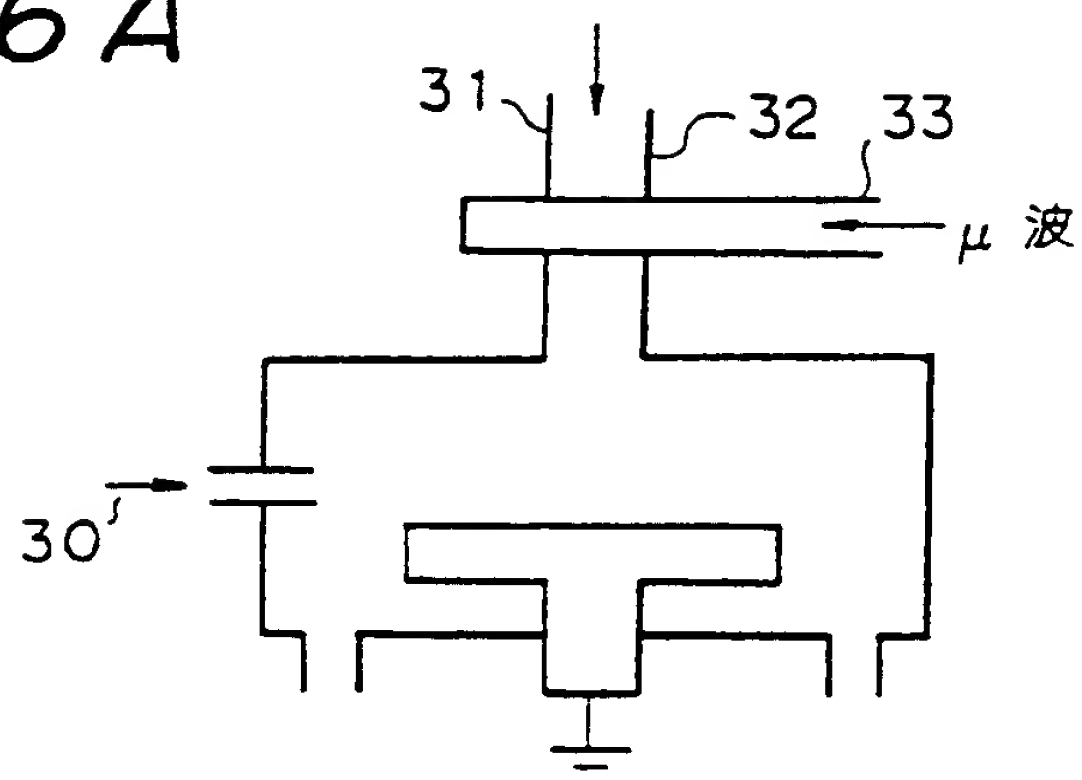
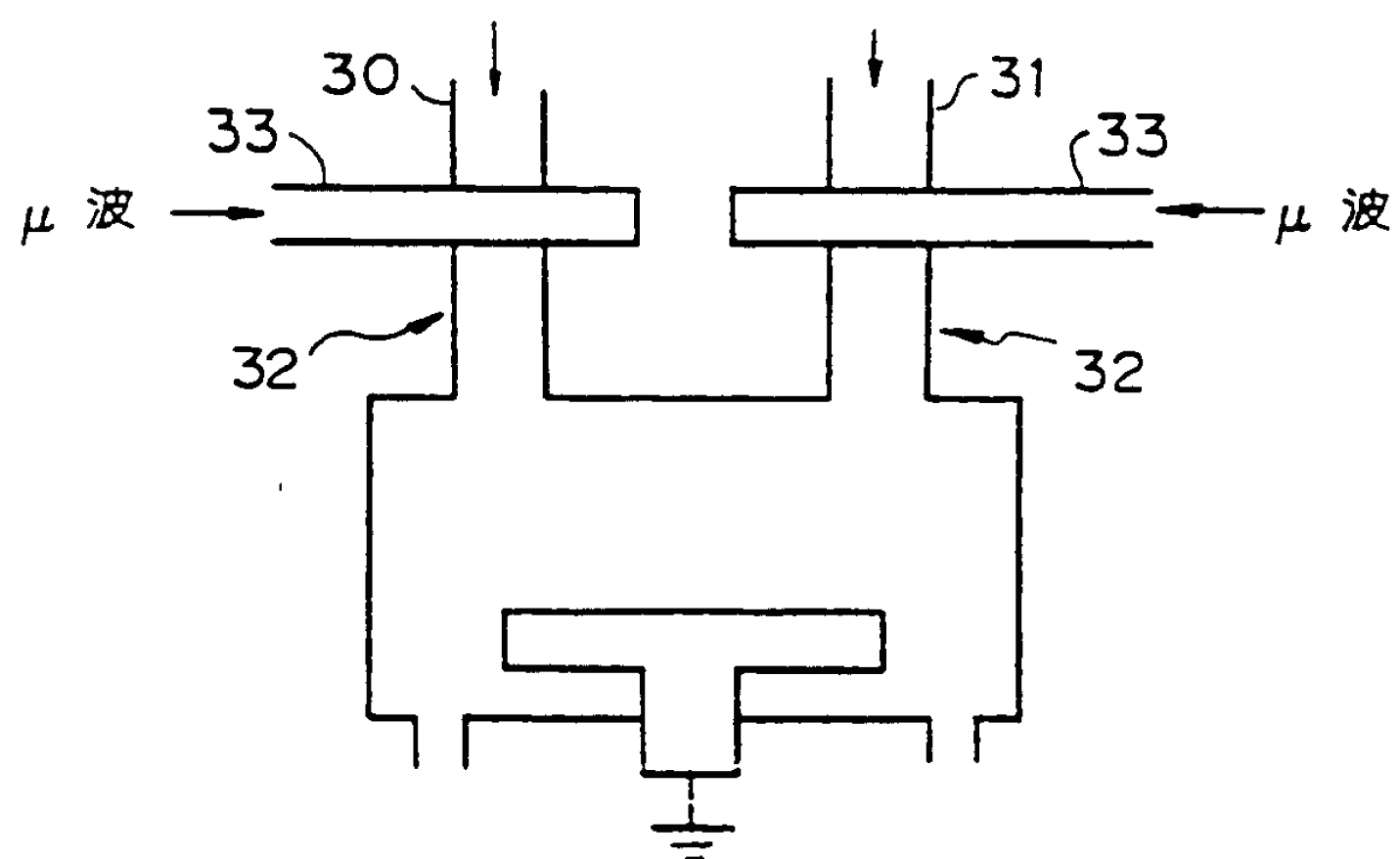


Fig. 14B



16/
36*Fig. 15A**Fig. 15B*

17/
36*Fig. 16 A**Fig. 16 B*

18/
36

Fig. 17A

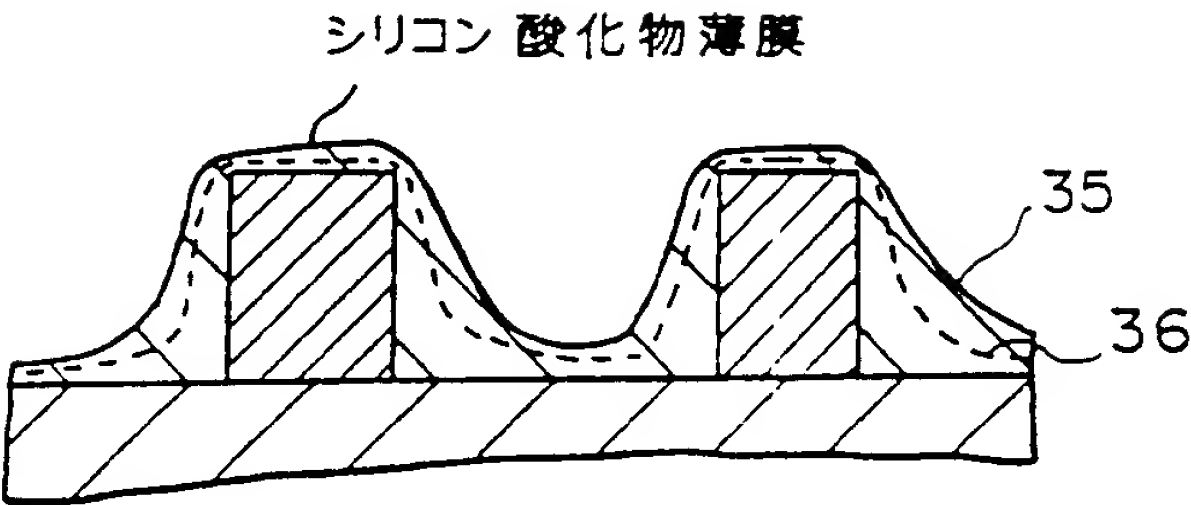
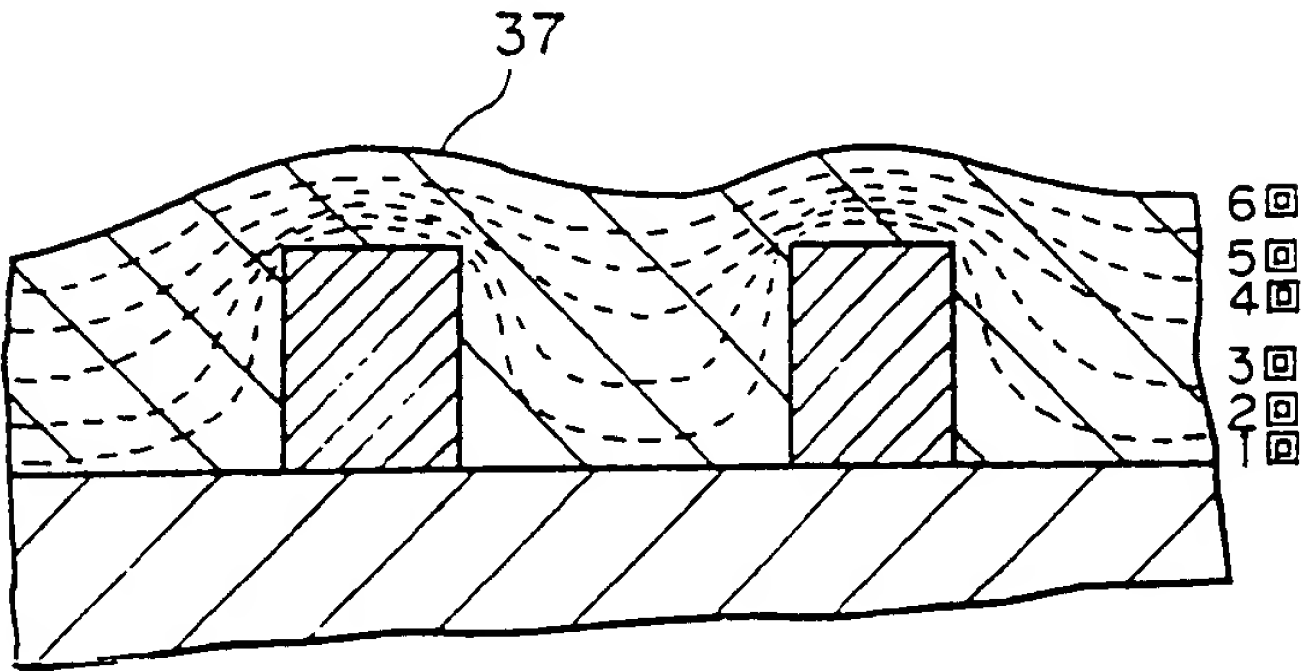
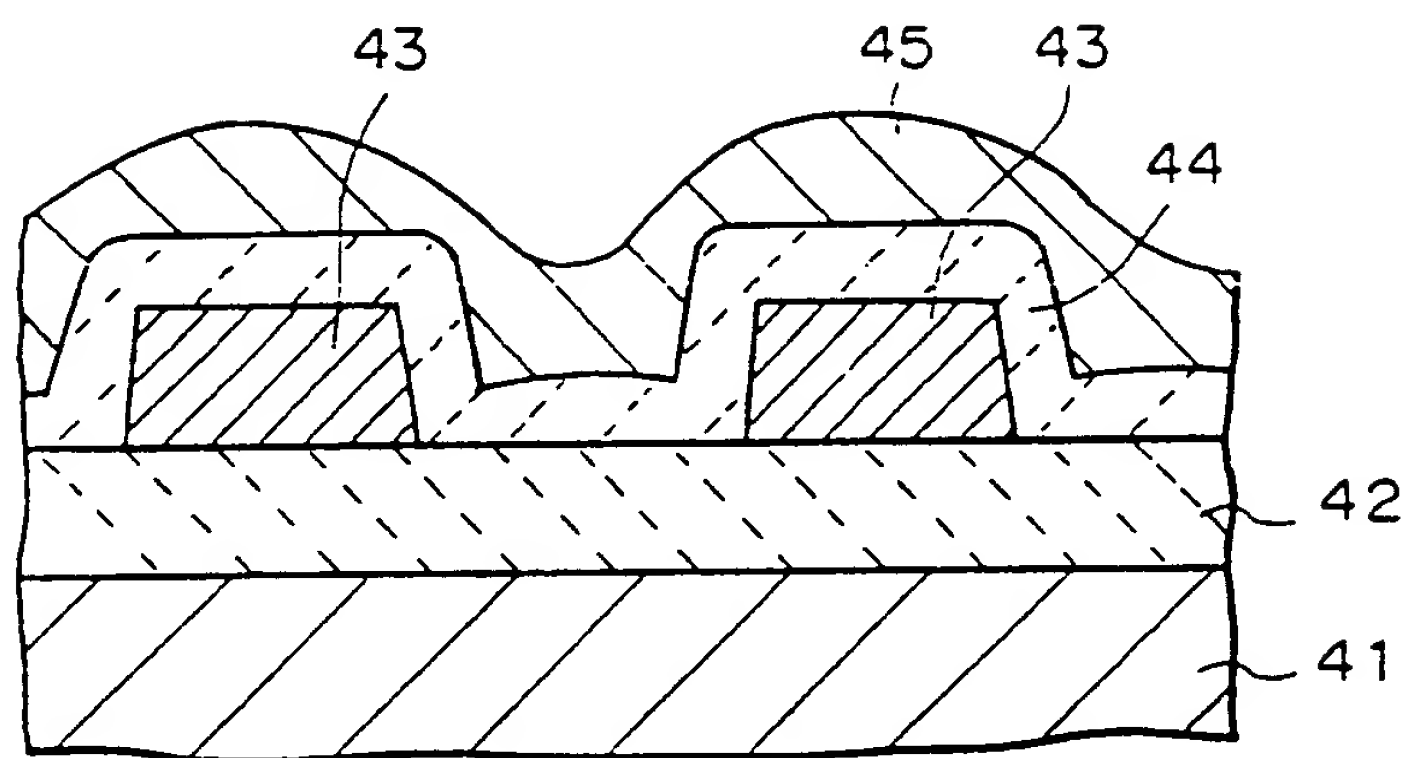


Fig. 17B



19/
36

Fig. 18A



20/
36

Fig. 18B



Fig. 18C

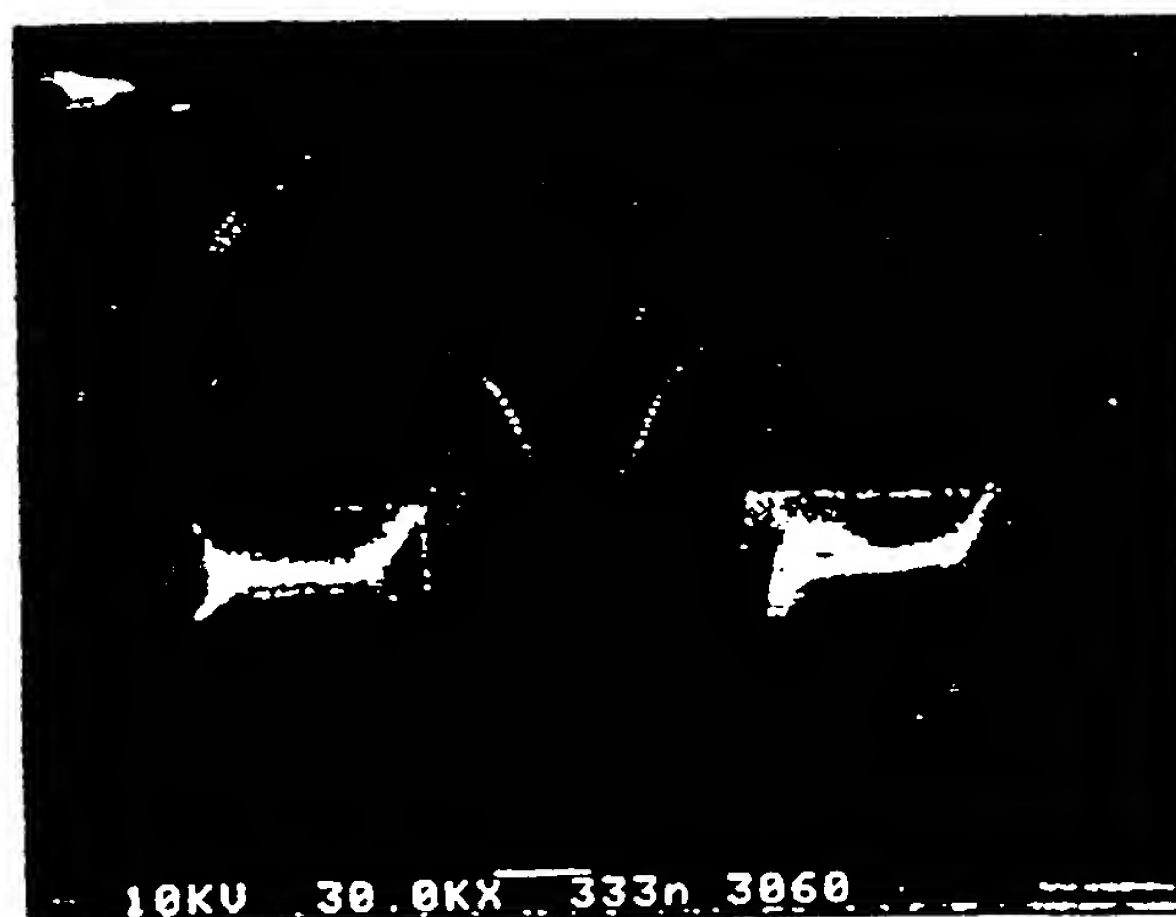


21/36

Fig. 18D

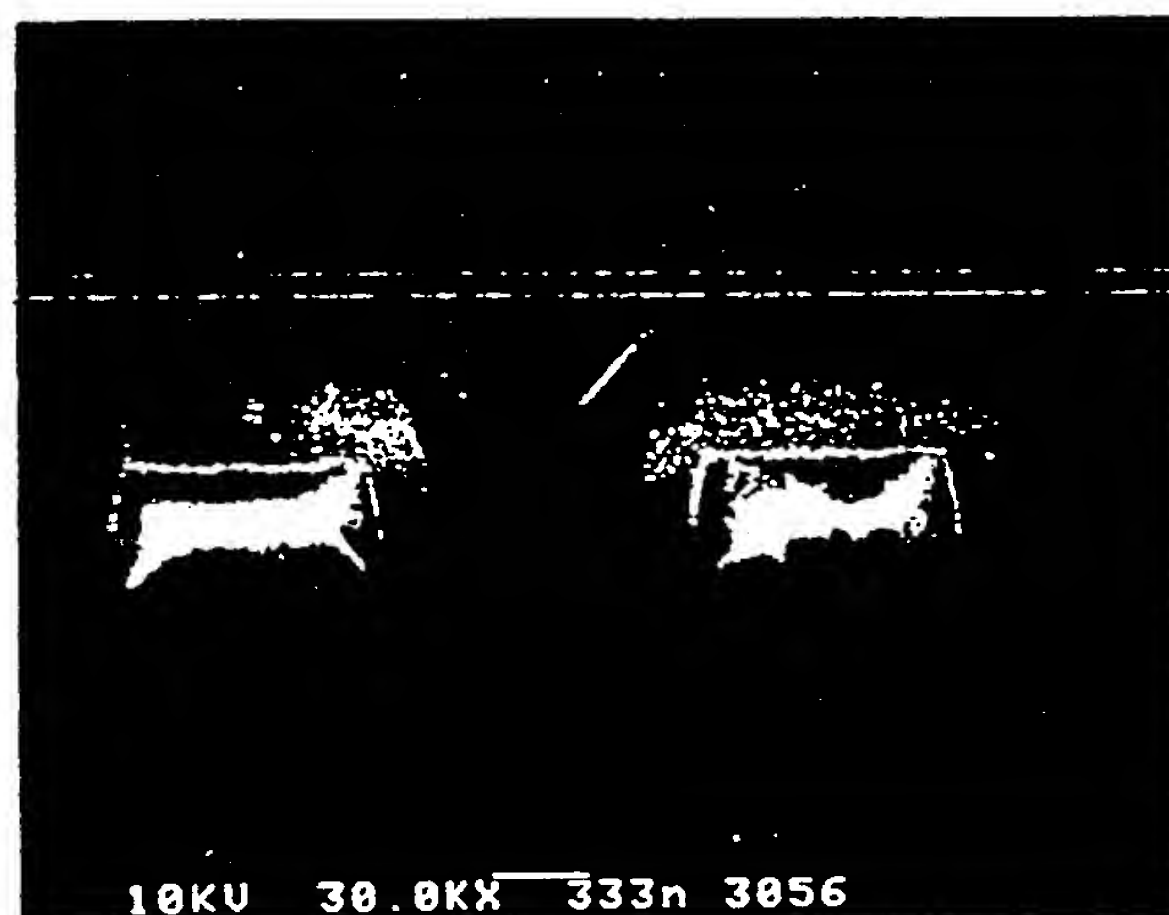


Fig. 18E



22/ 36

Fig. 18F



23/36

Fig. 19

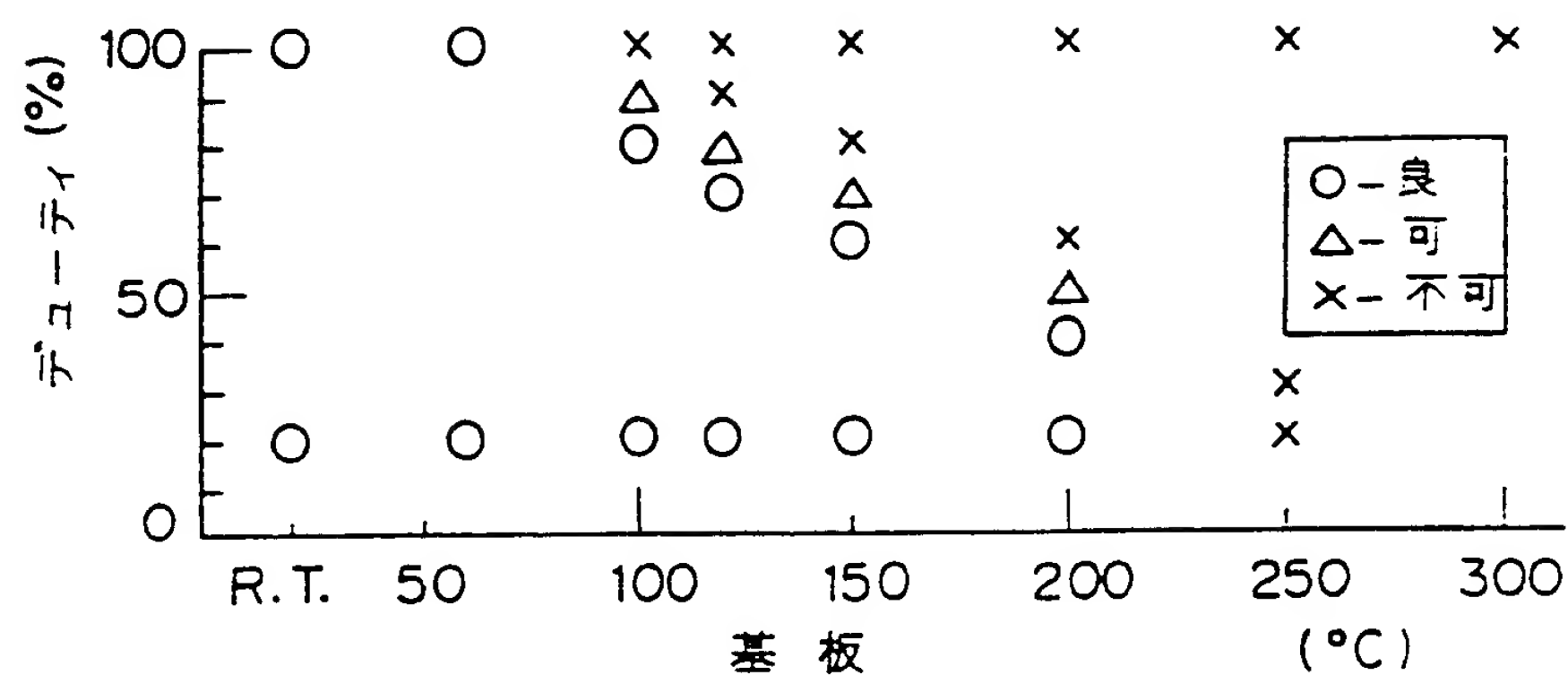
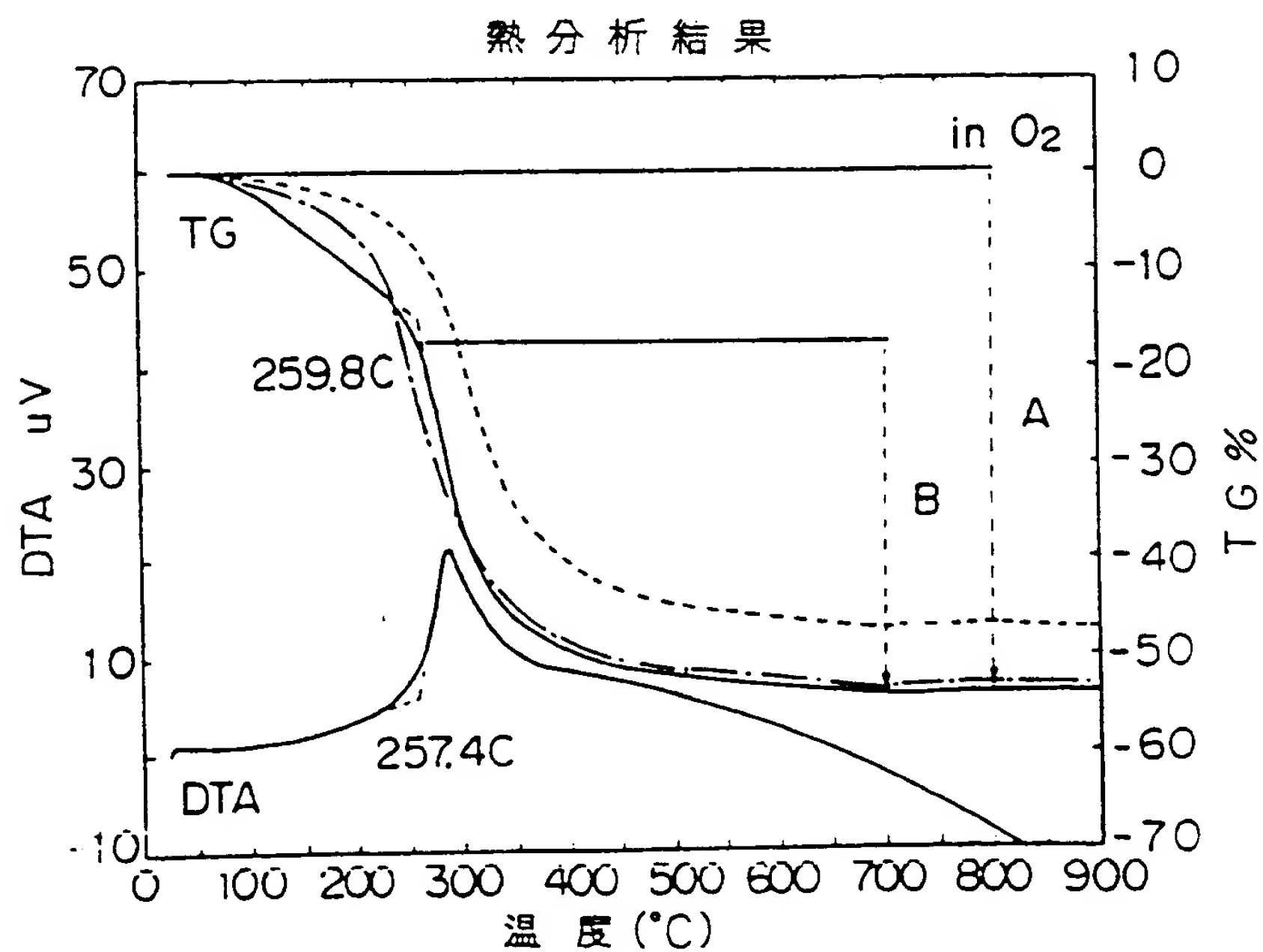
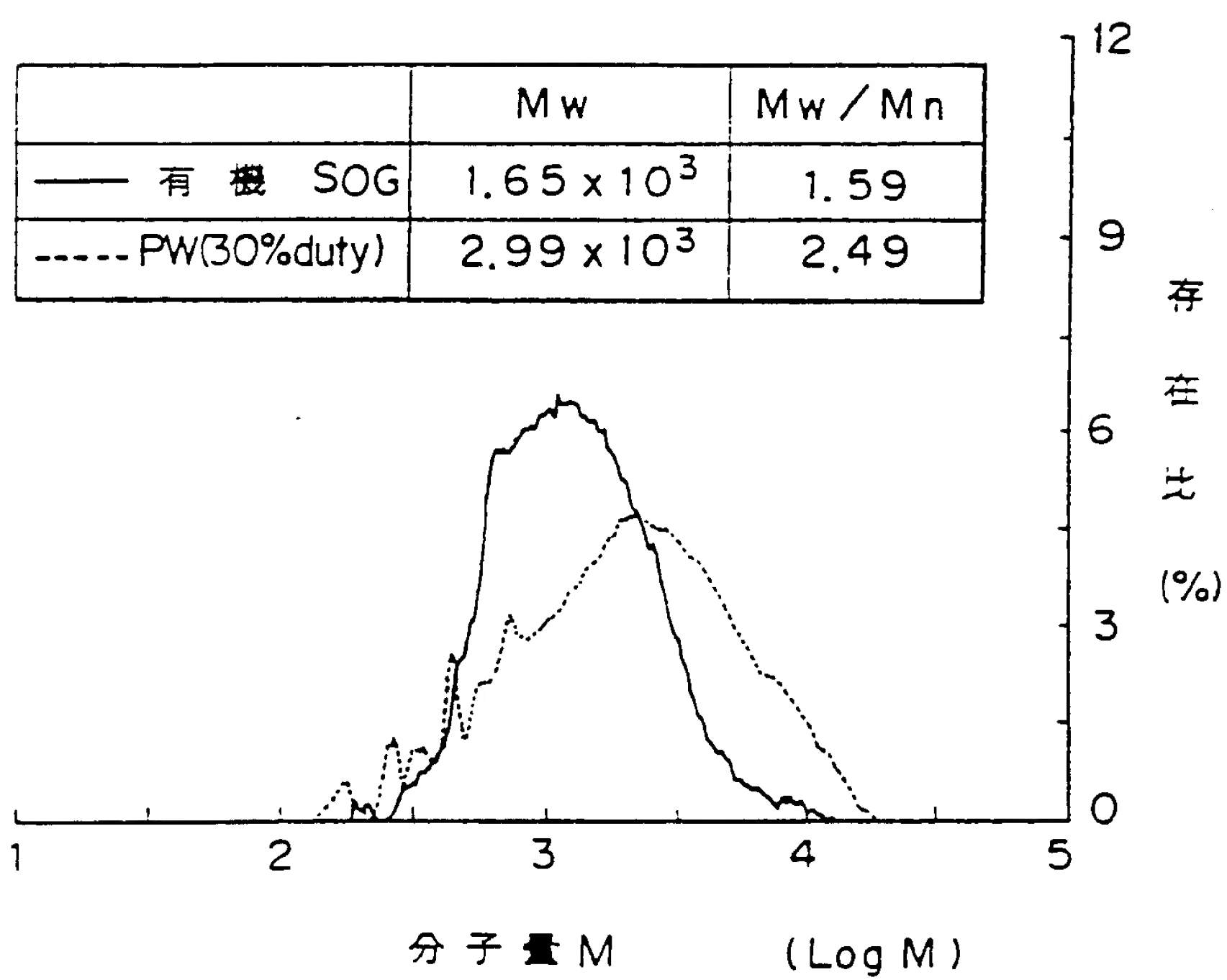


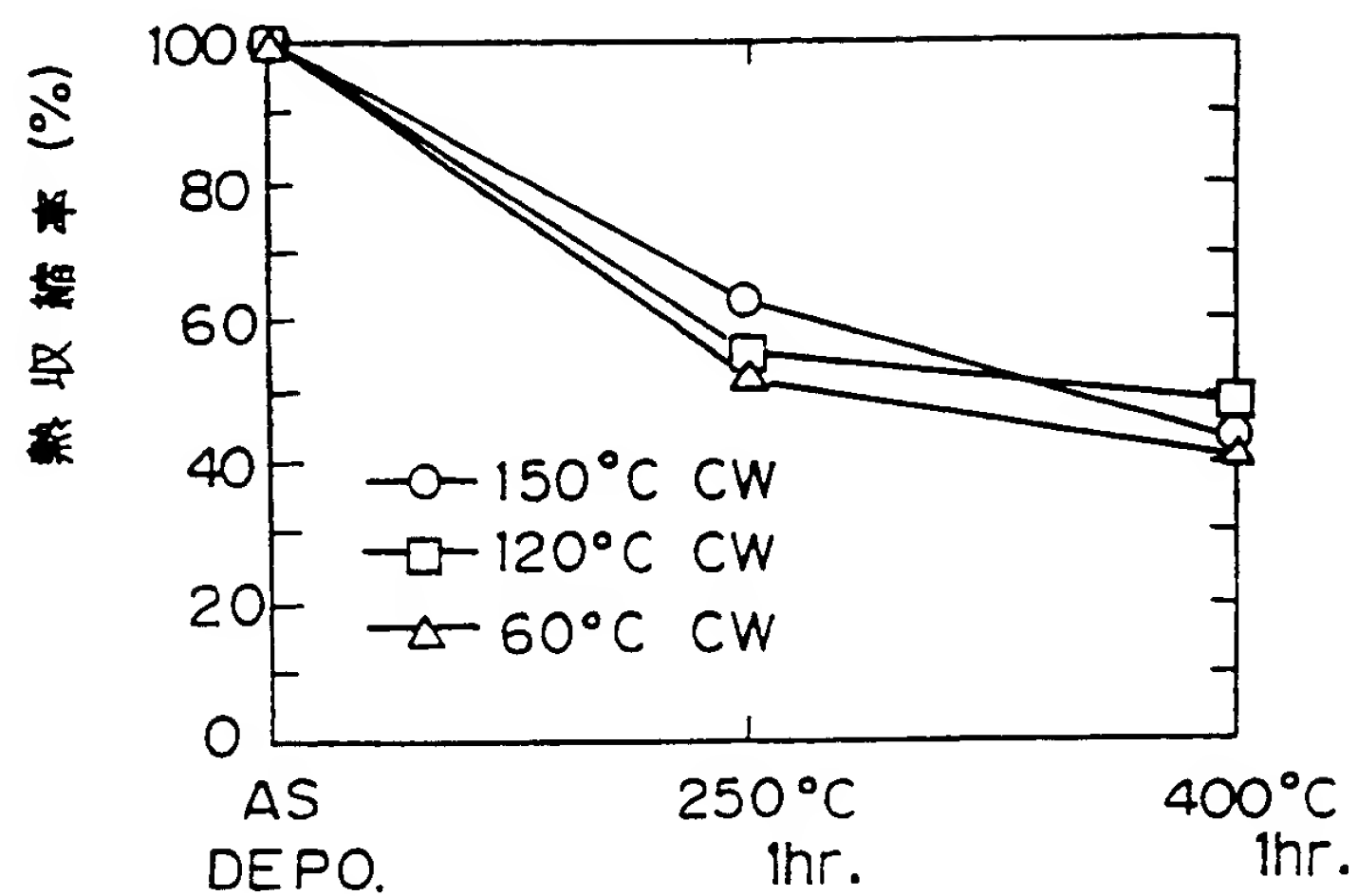
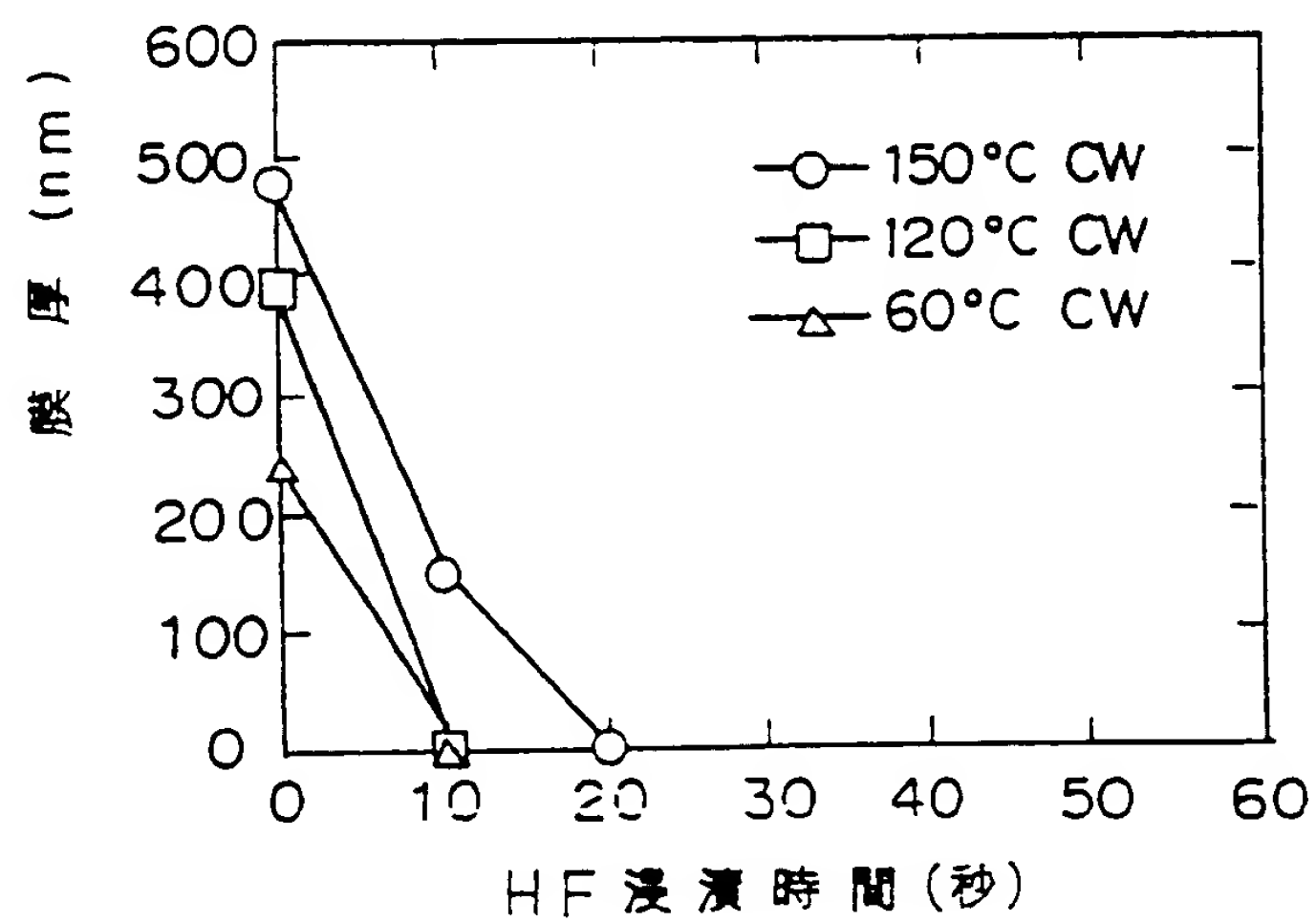
Fig. 20

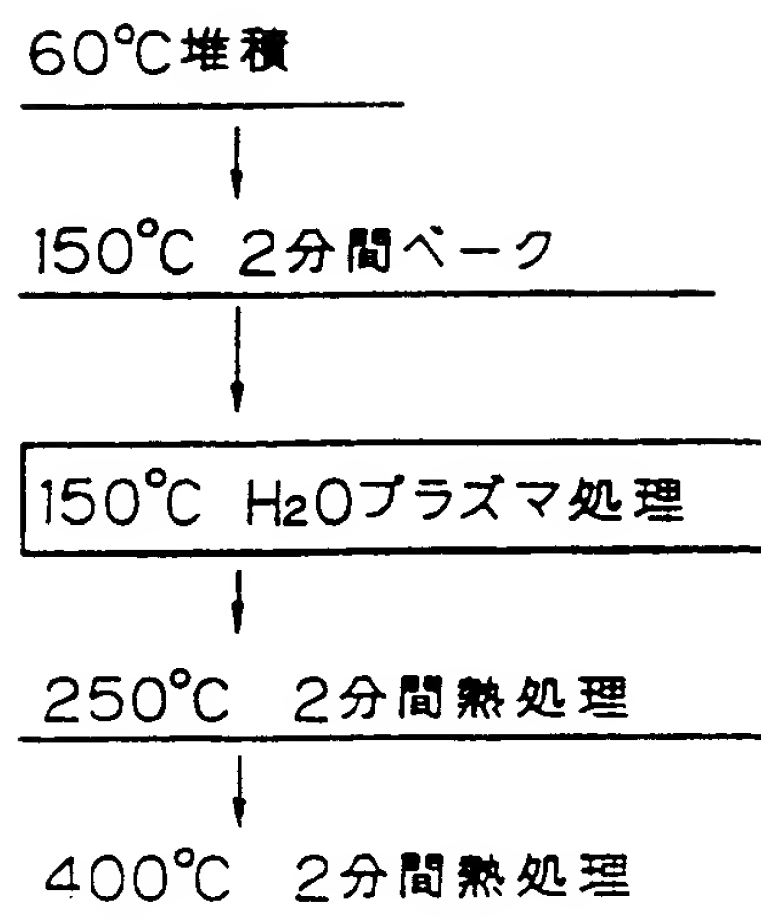
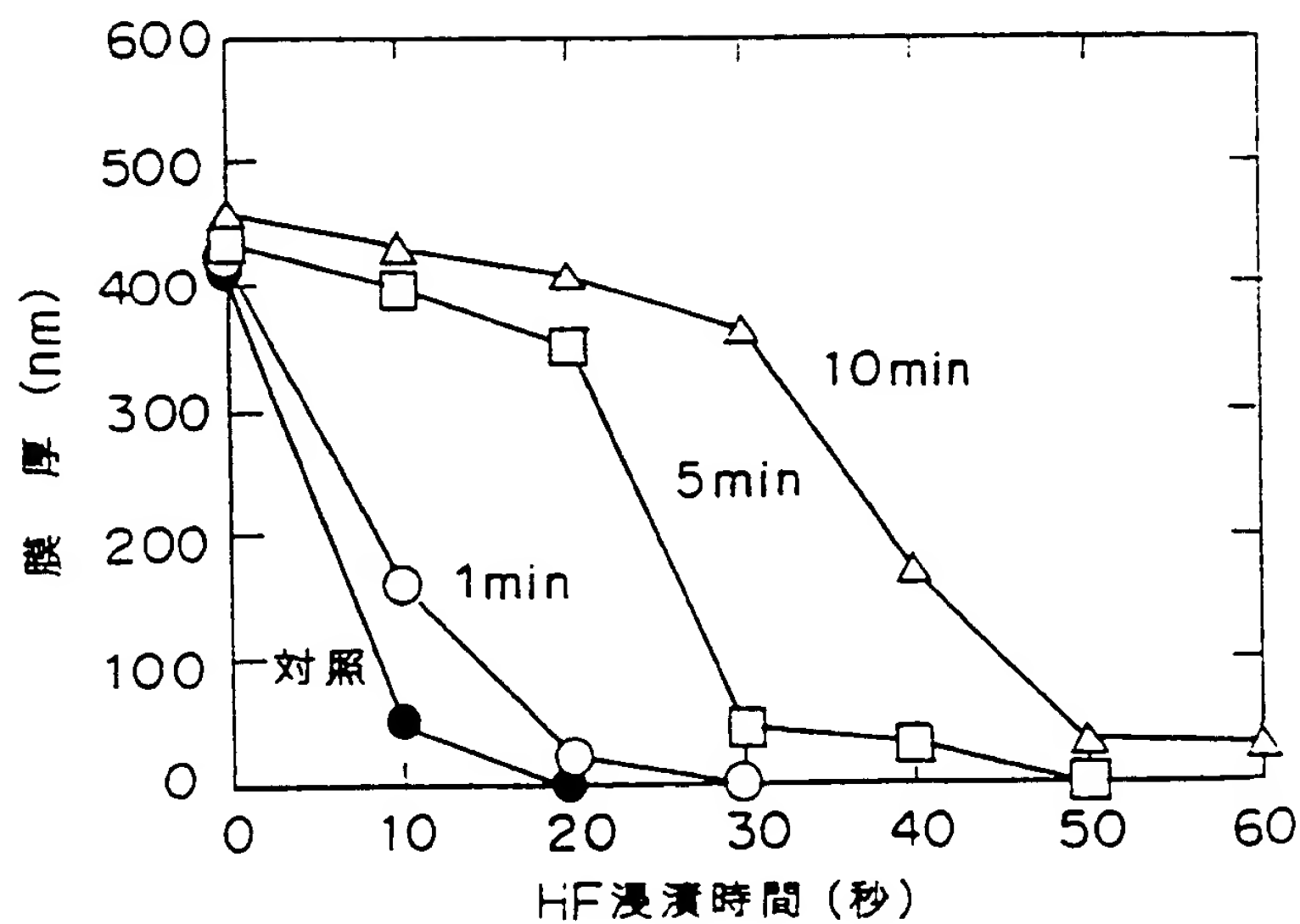


24/
36

Fig. 21



25/
36*Fig. 22A**Fig. 22B*

26/
36*Fig. 23A**Fig. 23B*

27/
36

Fig. 24

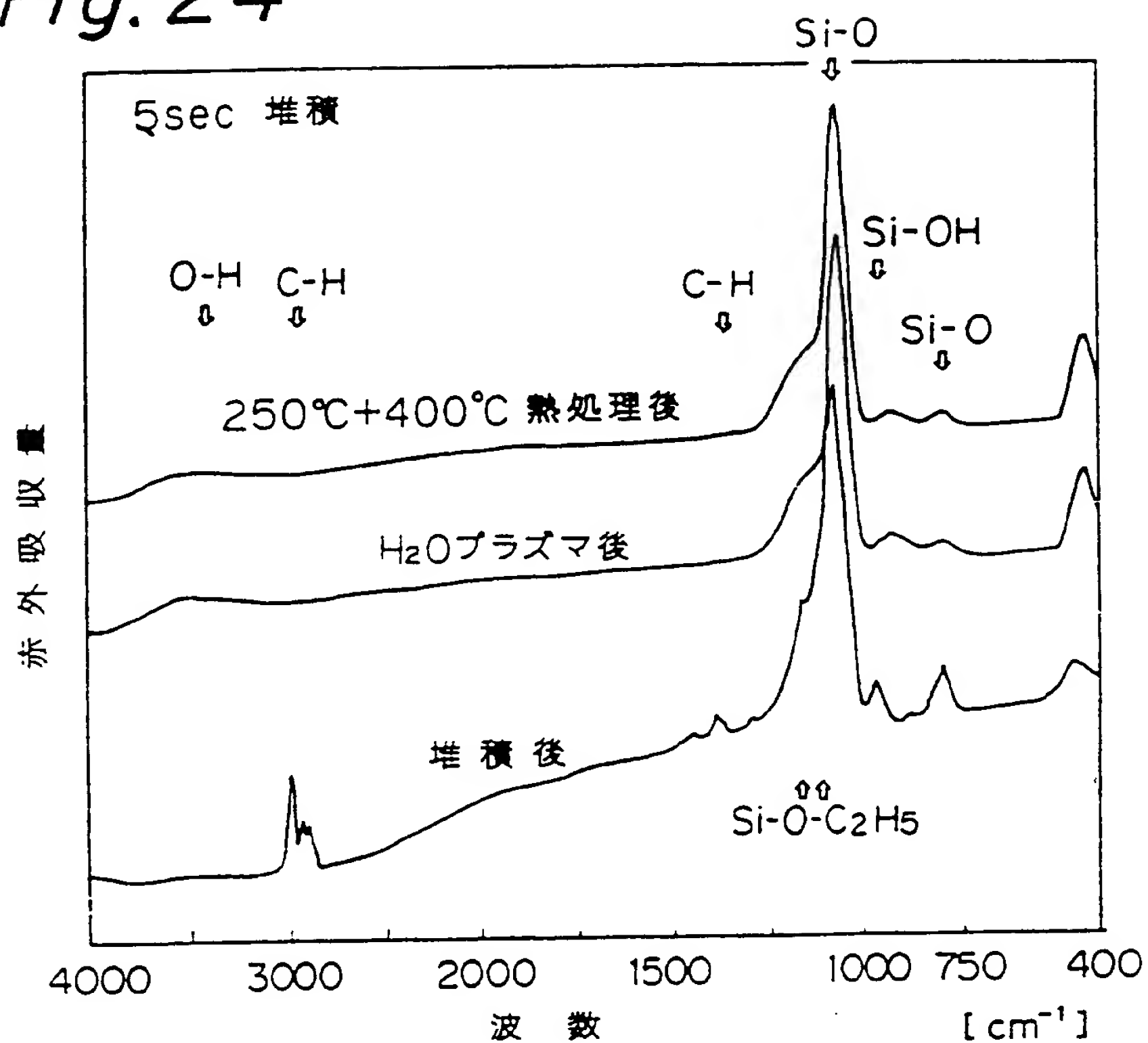
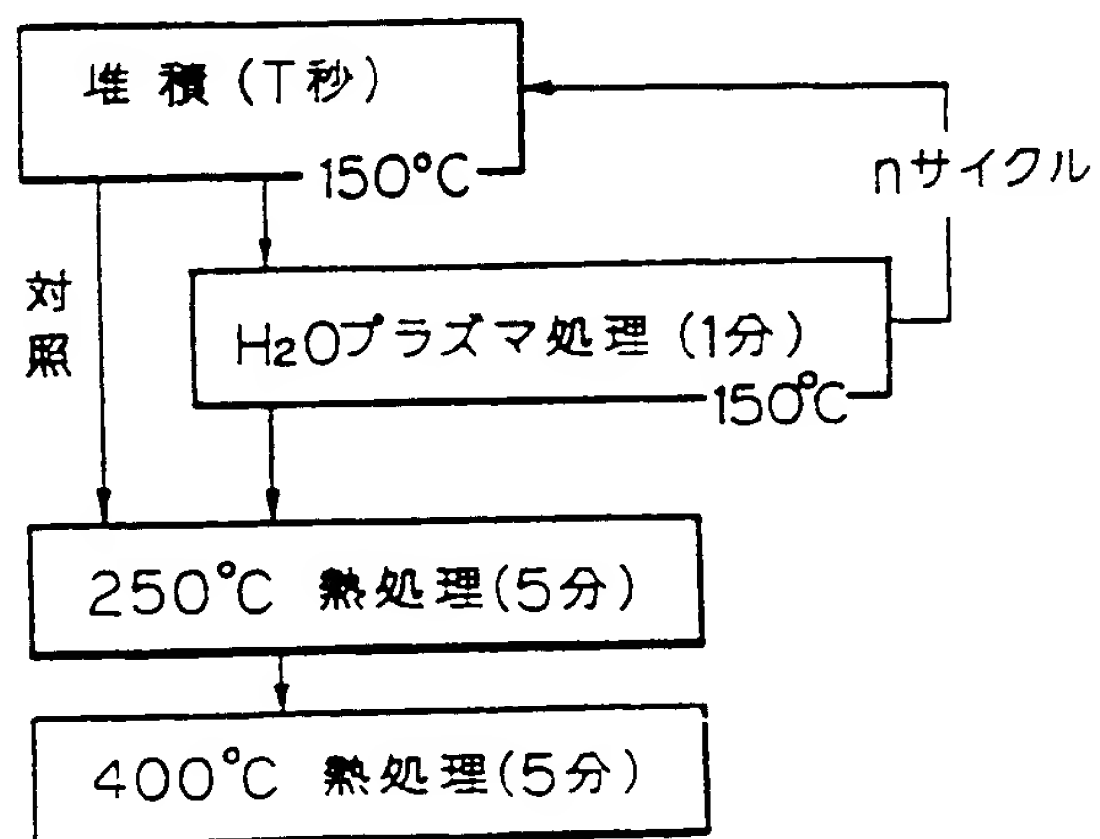


Fig. 25



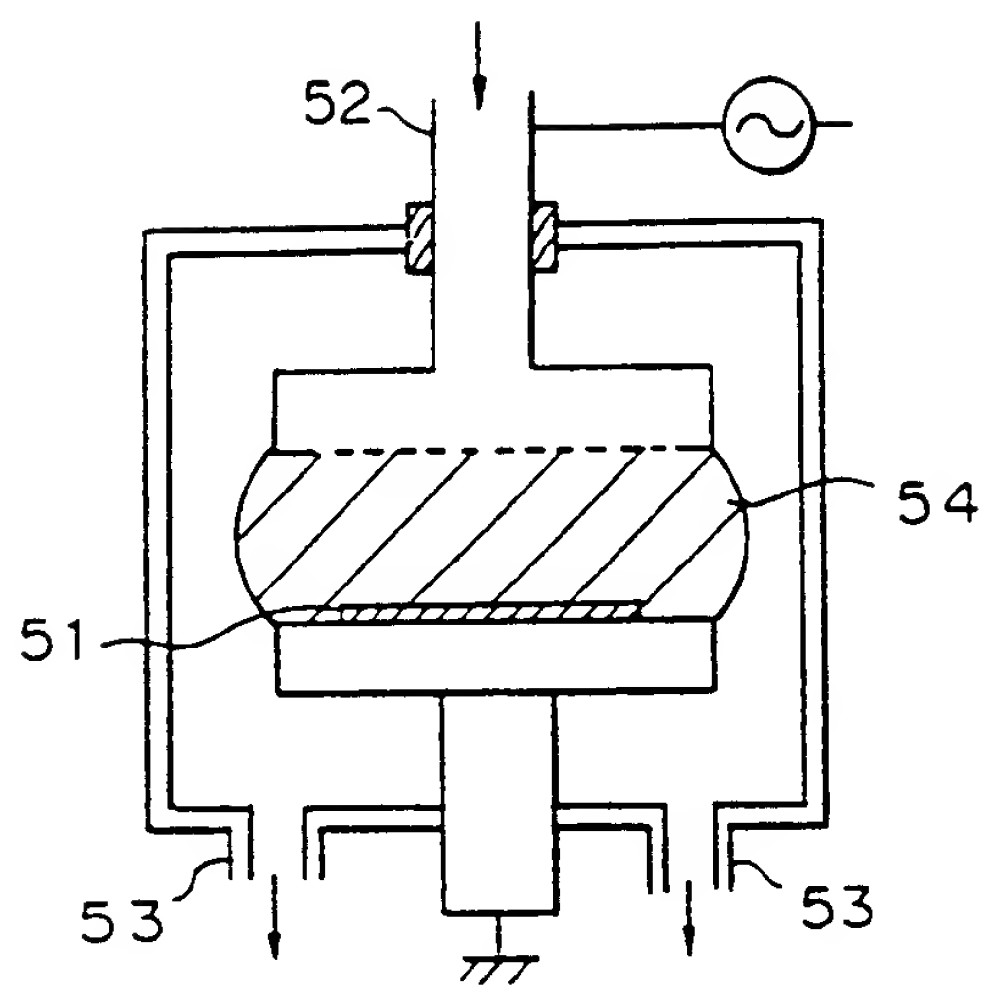
28/
36

Fig. 26



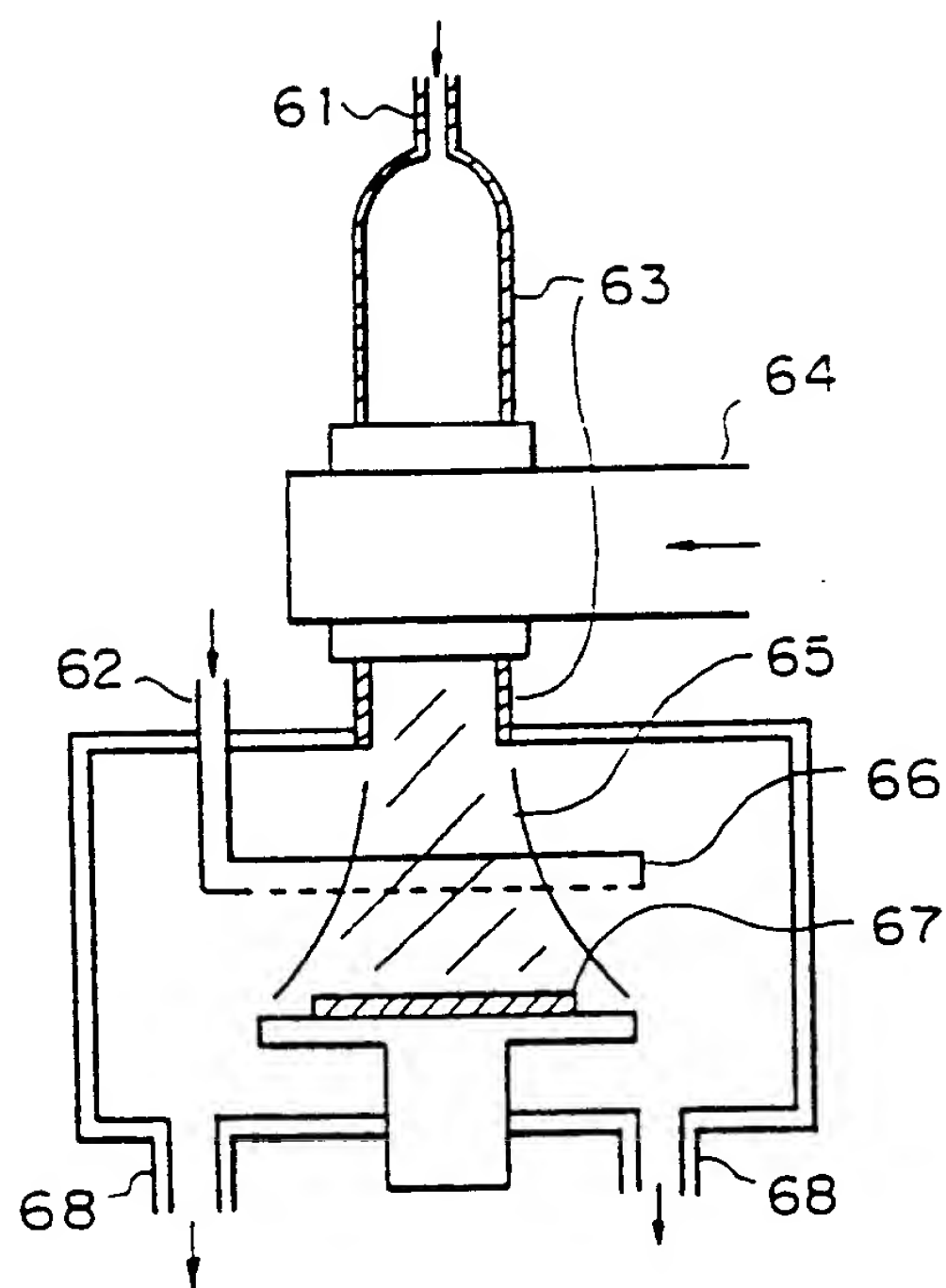
29/
36

Fig. 27



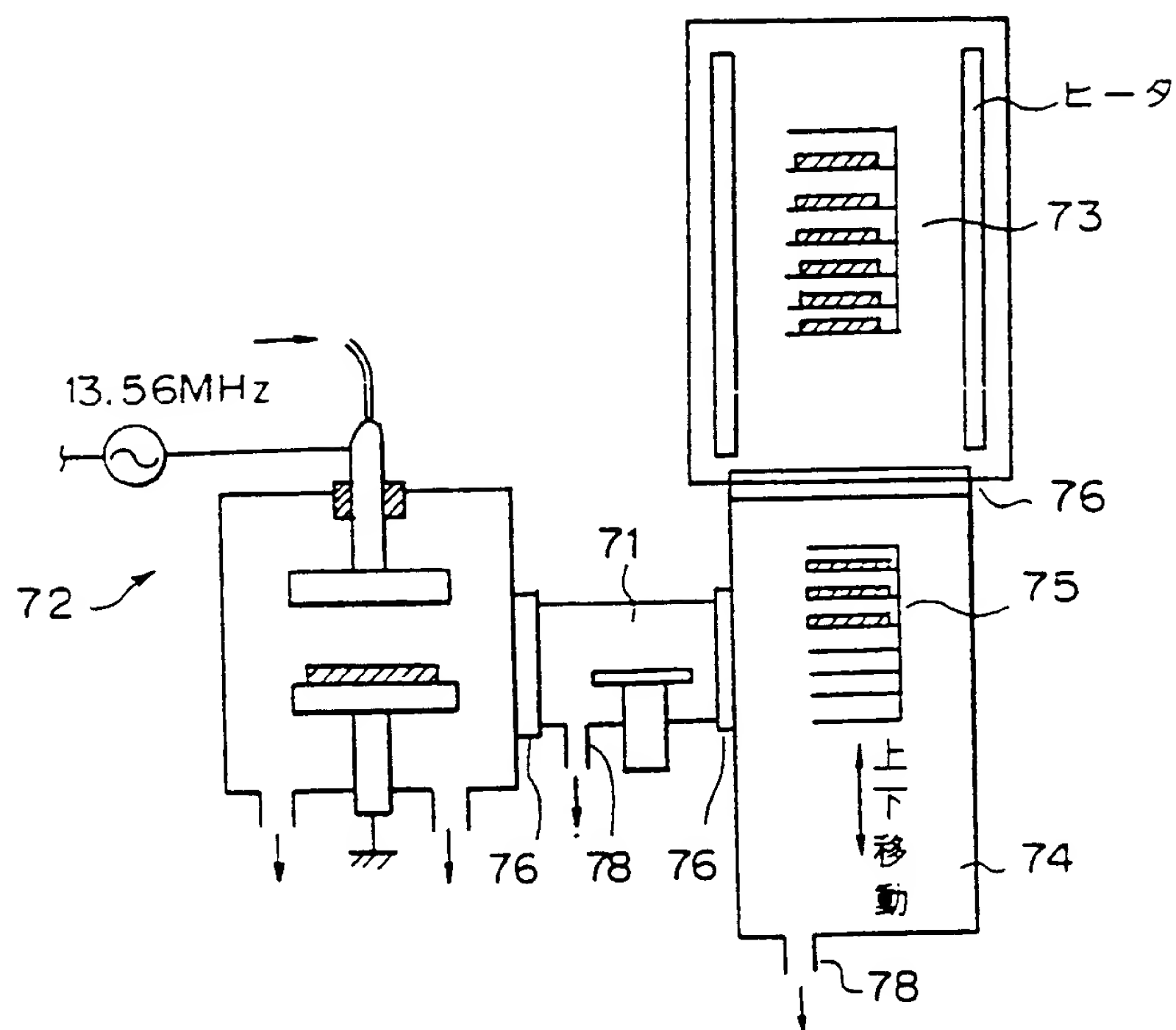
30/
36

Fig. 28



31/36

Fig. 29



32/
36

Fig. 30A

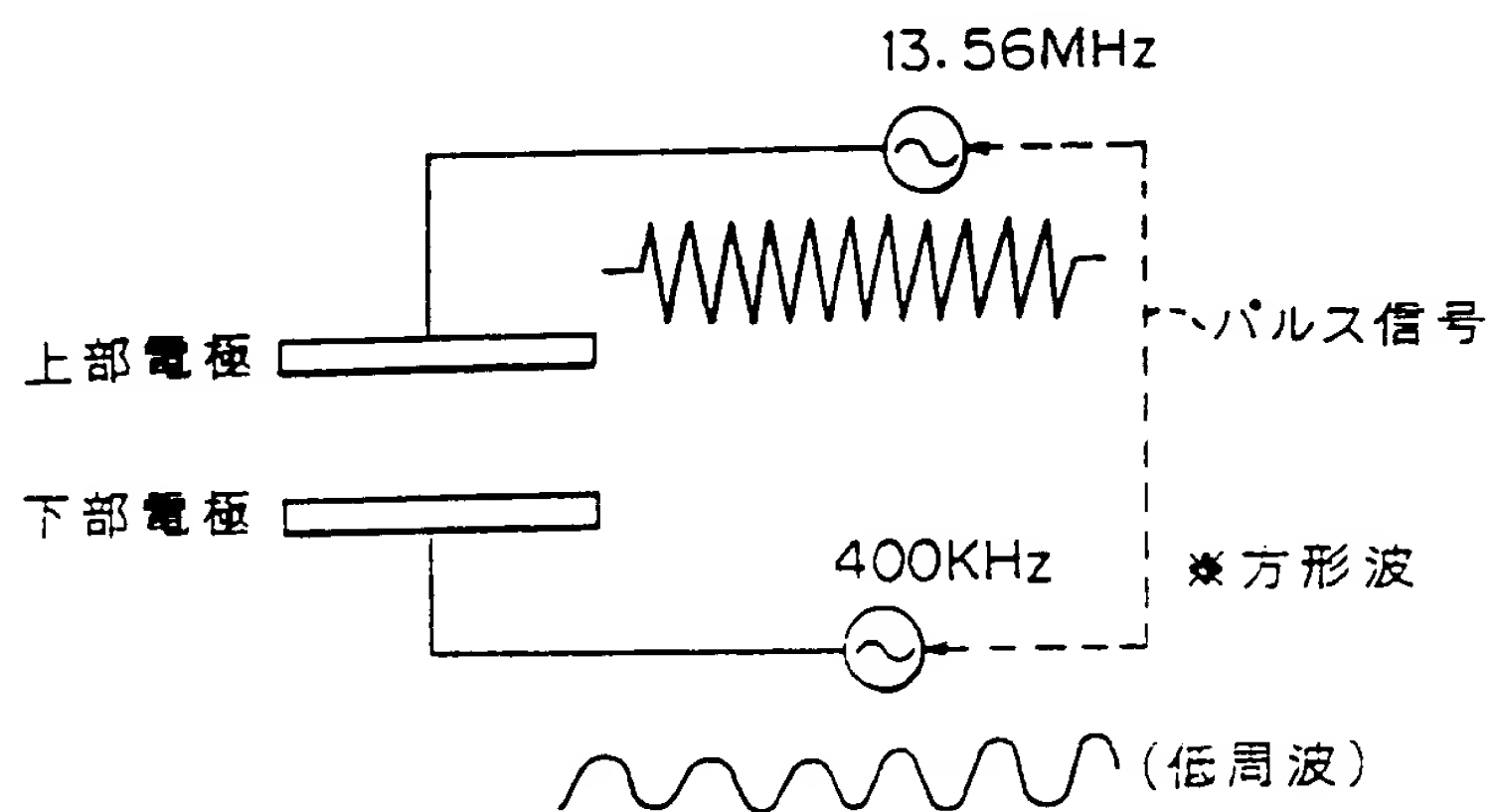
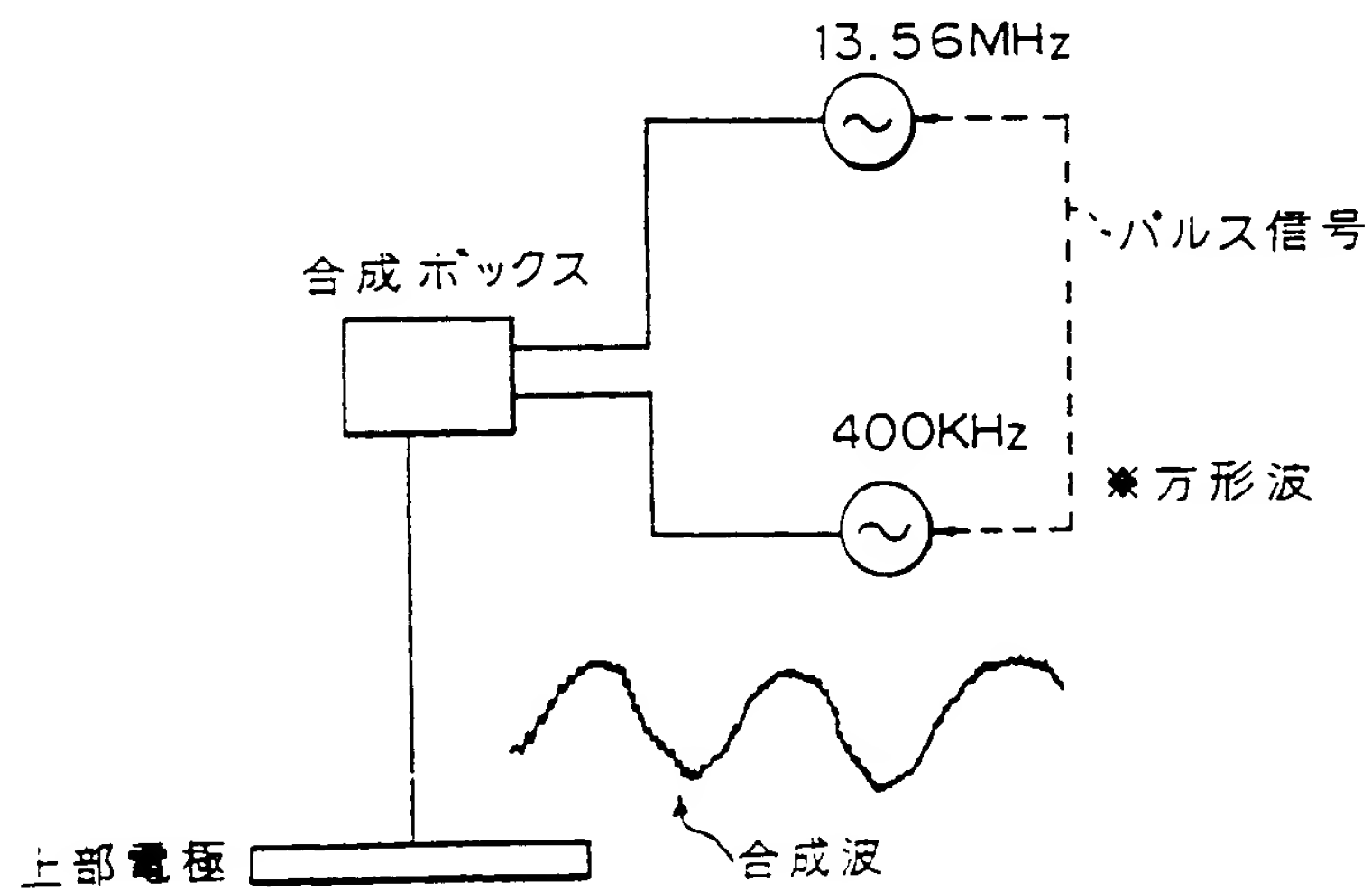
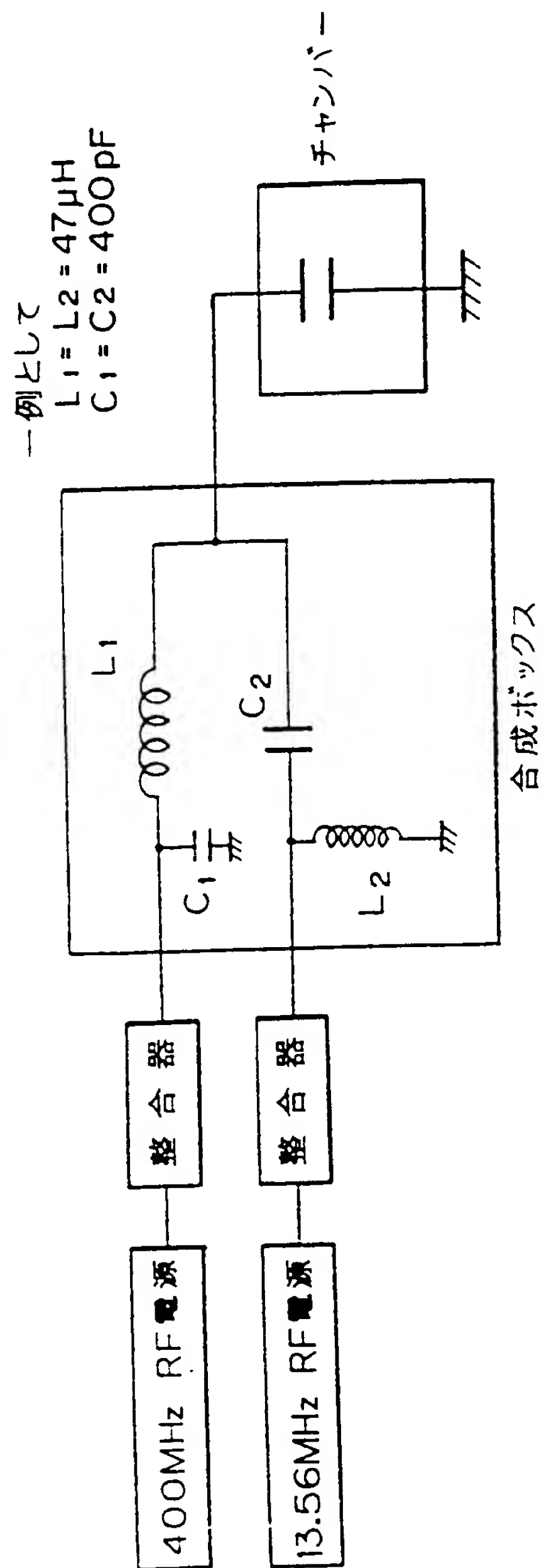


Fig. 30B



33/36

Fig. 31



34 / 36

参照符号の説明

- 1, 2 … 電極
- 5 … Si 基板
- 6 … 熱酸化膜
- 7 … ポリシリコンパターン
- 8 … CVD-SiO₂ 膜
- 9 … シリコン酸化物薄膜
- 11 … 不連続面
- 12 … クラック
- 15 … 上部電極
- 16 … 下部電極
- 17 … 供給ガス管
- 18 … ウエハ基板
- 19 … ヒータ
- 22 … シリコン基板
- 23 … 熱酸化膜
- 24 … ポリシリコンパターン
- 25 … プラズマCVD-SiO₂ 膜
- 26 … 有機物含有シリコン酸化物薄膜
- 30 … 有機シラン導入口
- 31 … H₂O, N₂ などの導入口
- 32 … 石英管
- 33 … μ波管
- 35 … 有機物含有シリコン酸化物薄膜

35 / 36

- 4 2 ... B P S G 膜
- 4 3 ... A l 配線パターン
- 4 4 ... S i O₂ 膜
- 5 1 ... ウエハ
- 5 2 ... ガス導入口
- 5 3 ... 排気口
- 5 4 ... プラズマ領域
- 6 1 ... ガス導入口 (H₂ O, N₂, e t c)
- 6 2 ... ガス導入口 (T E O S, N₂, e t c)
- 6 3 ... 石英部
- 6 4 ... μ波導波管
- 6 5 ... プラズマ領域
- 6 6 ... リング状石英シャワー
- 6 7 ... ウエハ
- 6 8 ... 排気口
- 7 1 ... ロードロック室
- 7 2 ... 成膜装置
- 7 3 ... アニール処理装置
- 7 4 ... ウエハ保管部
- 7 5 ... ウエハ支持部
- 7 6 ... ゲート
- 7 7 ... 排気口
- 8 1 ... 基板
- 8 2 ... 絶縁膜
- 8 3 ... 配線層

36 /
36

8 4 ... S i O₂ 膜

8 5 ... レジストパターン

8 6 ... 開口部

8 7 ... コンタクトホール

8 8 ... 配線層

8 9 ... バガレ

9 0 ... コンタクト不良

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01739

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ H01L21/312, 21/316, 21/90		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched :		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H01L21/312, 21/316, 21/90	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 2-262336 (Toshiba Corp.), October 25, 1990 (25. 10. 90), Page 2 (Family: none)	1, 2, 9, 25
A	JP, A, 2-78225 (Enirichielhe S.p.A.), March 19, 1990 (19. 03. 90), Page 2 (Family: none)	1, 25
A	JP, A, 54-94878 (Hitachi, Ltd.), July 26, 1979 (26. 07. 79), Page 1 (Family: none)	10, 11
A	JP, A, 1-307247 (Fuji Xerox Co., Ltd.), December 12, 1989 (12. 12. 89), Page 1 (Family: none)	15, 18, 26
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁴</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
March 18, 1992 (18. 03. 92)	March 31, 1992 (31. 03. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. H01L21/312, 21/316, 21/90		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	H01L21/312, 21/316, 21/90	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1991年 日本国公開実用新案公報 1971-1991年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリ *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-262336 (株式会社 東芝), 25. 10月. 1990 (25. 10. 90), 第2頁 (ファミリーなし)	1, 2, 9, 25
A	JP, A, 2-78225 (エニリチエル・エセ・ビ・ア), 19. 3月. 1990 (19. 03. 90), 第2頁 (ファミリーなし)	1, 25
A	JP, A, 54-94878 (株式会社 日立製作所), 26. 7月. 1979 (26. 07. 79), 第1頁 (ファミリーなし)	10, 11
A	JP, A, 1-307247 (富士ゼロックス株式会社), 12. 12月. 1989 (12. 12. 89), 第1頁 (ファミリーなし)	15, 18, 26
<p>* 引用文献のカテゴリ</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18. 03. 92	31.03.92	
国際調査機関	権限のある職員	
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 小林 明	4 M 8 5 1 8

その後、250℃と400℃で各5分間の減圧アニール（1 Torr, H₂ O分圧100%）を行った。この条件で形成した膜のエッチングレートと収縮率を下記表に示す。なお、表中には、比較のため、無機SOG膜を450℃, N₂雰囲気中30分のアニール処理したもののデータも併せて示した。

膜条件	単位堆積 時間 (秒)	単位堆積 膜厚 (nm)	エッチング 速度 (nm/min)	収縮率 (%)
無機SOG			120	23.1
	5	23.3	140	4.2
Repeat	10	46.7	170	12.9
Process	15	70	210	25.3
	30	140	550	17.9
プラズマ処理なし、熱処理のみ（対照）			1300以上	51.4

Repeat Processでは単位堆積時間が短くなるほどエッチングレートが小さくなり膜質が向上している。単位堆積時間が5秒の膜では、無機SOGと同レベルのエッチングレートであり、膜表面から膜内部までほぼ同じレートでエッチングされる。また収縮率は、5秒の場合には400℃のアニール後で4.2%と、無機SOG（但し、450℃アニール、30分）に比べ1/5以下になっている。

図26に、図25の堆積とプラズマ処理とのRepeat Processで得た膜の断面写真を示す。成膜条件は、上記表の単位堆積時間5秒で形成したものと同一である。この膜は図24に示されるように無機化し、エッチング速度も無

機 S O G 膜と同レベルであり、膜の平坦化が実現されていることをよく示している。

本実施例では、H₂ O プラズマ処理条件を 150℃, 1 Torr, H₂ O 分圧 100%, 13.56 MHz, 100 W としたが、処理圧力は、0.1 Torr ~ 15 Torr の間の適当な圧力を選ぶことができる。特に、同一チャンバー内で連続して堆積とプラズマ処理を行う Repeat Process を行うとき、プロセス的なスループット（処理時間）を考慮した場合、H₂ O プラズマ処理の処理圧力は、堆積圧力に合わせることを好ましい。その場合、本実施例では、H₂ O プラズマ処理圧力は 10 Torr となるが、10 Torr でも同様の効果が得られるのは明らかである。

また H₂ O プラズマ処理において、H₂ O 分圧を 100% としたが、N₂ あるいは H₂, A r 等の不活性ガスをキャリアガスとして適当に混合させることも当然考えられる。特に N₂ を H₂ O ガスと同時に用いた場合には、このプラズマ処理により、有機基含有シリコン酸化物の薄膜の表面に薄く N を含む層が形成されることが一般的に考えられ、Repeat Process のように薄く膜を堆積しプラズマ処理を行う操作を繰り返すことにより、膜全体をシリコン酸化窒化膜 (S i O N) にすることも可能となることが推察できる。このような、S i O N 膜にすることにより、N を含まないシリコン酸化膜に比べて、耐水性に優れた膜質にすることが可能となる。